



TITLE:

溶剤膨潤を利用した石炭の迅速熱
分解法に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

前, 一廣

CITATION:

前, 一廣. 溶剤膨潤を利用した石炭の迅速熱分解法に関する研究. 京都大学, 1992, 博士(工学)

ISSUE DATE:

1992-05-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3061471>

RIGHT:

新 制
工
881
京大附図

溶剤膨潤を利用した 石炭の迅速熱分解法に関する研究

1992年

前 一 廣

溶剤膨潤を利用した 石炭の迅速熱分解法に関する研究

1992年

前 一 廣

目 次

緒 論	1
1. 石炭の初期熱分解反応の挙動	2
2. 石炭の初期熱分解反応，二次的気相反応の制御による 生成物分布制御の試み	6
3. 石炭構造に関する最近の認識	13
4. 本研究の目的と内容	16
参考文献	19
第1章 溶剤膨潤－迅速熱分解法の開発	
1. 1 緒言	22
1. 2 実験	
1.2.1 試料調製	25
1.2.2 迅速熱分解	28
1.2.3 テトラリン膨潤炭からの生成物収率の計算	29
1. 3 結果と考察	
1.3.1 溶剤膨潤処理時の石炭の物理的・化学的性質の変化	29
1.3.2 テトラリンの迅速熱分解	33
1.3.3 タール収率に及ぼす前処理（膨潤）温度の影響	35
1.3.4 テトラリン含浸量の影響	36
1.3.5 熱分解温度の影響	37
1.3.6 テトラリン膨潤炭の迅速熱分解メカニズム	39
1.3.7 実プロセスへの適用の可能性	43
1. 4 結論	45
参考文献	46
第2章 溶剤膨潤炭の迅速熱分解中のラジカル移行メカニズム	
2. 1 緒言	47
2. 2 実験	
2.2.1 試料調製	48

2.2.2 迅速熱分解	50
2.2.3 各生成物収率の算出方法	50
2. 3 結果と考察	
2.3.1 溶剤の迅速熱分解	50
2.3.2 熱分解収率に及ぼす溶剤種の影響	51
2.3.3 熱分解収率に及ぼす炭種の影響	56
2.3.4 溶剤膨潤炭の迅速熱分解におけるラジカル移行 メカニズムの推定	59
2.3.5 水素ラジカル移行量の定量的評価	65
2. 4 結論	69
参考文献	70

第3章 石炭ならびに溶剤膨潤炭の高圧迅速水素化熱分解時の 水素移行量の測定と水素移行機構の検討

3. 1 緒言	71
3. 2 実験	
3.2.1 試料	72
3.2.2 溶剤膨潤処理	72
3.2.3 高圧迅速水素化熱分解	73
3.2.4 気相から石炭への水素移行量の測定	76
3.2.5 各生成物収率及び水素移行量の表示	77
3. 3 結果と考察	
3.3.1 石炭の迅速熱分解の生成物分布，水素移行量に及ぼす 圧力，雰囲気ガスの影響	78
3.3.2 原炭の熱分解における生成物分布，水素移行量に及ぼす 熱分解温度の影響	80
3.3.3 テトラリン膨潤炭の高圧迅速熱分解に及ぼす雰囲気ガス， 熱分解温度の影響	82
3.3.4 各熱分解法の比較	85
3.3.5 テトラリンの熱分解に及ぼす高圧水素の影響	88
3.3.6 石炭の高圧迅速熱分解における供給水素 ラジカルの移行機構	89

3. 4 結論	91
参考文献	92
第4章 低温加熱－迅速熱分解法の開発	
4. 1 緒言	93
4. 2 実験	
4.2.1 試料	95
4.2.2 石炭の分析	95
4.2.3 キューリーポイントパイロライザーによる 石炭の迅速熱分解	96
4.2.4 粒子落下型熱分解装置による石炭の迅速熱分解	97
4.2.5 生成物の分析	98
4. 3 結果と考察	
4.3.1 低温加熱による石炭内非共有結合の変化	98
4.3.2 低温加熱処理した石炭の迅速熱分解	101
4.3.3 前処理温度の影響	102
4.3.4 低温加熱処理による熱分解メカニズムの変化	105
4.3.5 粒子落下型熱分解装置を用いた低温加熱処理炭の 迅速熱分解	108
4.3.6 低温加熱処理がタールの質に及ぼす影響	110
4. 4 結論	111
参考文献	112
第5章 溶剤蒸気同伴迅速熱分解法による生成物分布の制御と その溶剤膨潤－蒸気同伴迅速熱分解プロセスへの複合化	
5. 1 緒言	113
5. 2 実験	
5.2.1 試料	114
5.2.2 連続式気流層熱分解装置による石炭の迅速熱分解	116
5.2.3 生成物の分析	116
5. 3 結果と考察	
5.3.1 溶剤蒸気の迅速熱分解	118

5.3.2 窒素雰囲気での石炭の迅速熱分解	121
5.3.3 溶剤蒸気同伴雰囲気での石炭の迅速熱分解	121
5.3.4 溶剤蒸気中での石炭の熱分解メカニズム	128
5.3.5 石炭の迅速熱分解における生成物分布制御の指針	130
5.3.6 テトラリン膨潤炭の迅速熱分解	132
5.3.7 溶剤膨潤-蒸気同伴迅速熱分解法への複合化	136
5.4 結論	140
参考文献	142
第6章 膨潤現象を利用した石炭の非共有結合の評価	
6.1 緒言	143
6.2 実験	
6.2.1 試料調製	143
6.2.2 膨潤炭及び真空乾燥炭の分析	145
6.2.3 溶剤脱離時の熱的变化の測定	146
6.3 結果と考察	
6.3.1 DSCによる非共有結合切断に伴う発熱量の評価	146
6.3.2 テトラリンによる石炭の膨潤のイメージ	153
6.4 結論	159
参考文献	159
総括	160
謝辞	163
本研究に関連する著者の既発表論文	164

結 論

石炭は古代から人類に親しく使われ、18世紀末に起こった産業革命期の蒸気機関の発明で爆発的に使用されるようになる。その後、油田の相次ぐ発見、石油の急速な利用によって石炭利用は一時縮小される。しかし、1970年代の第1次、2次石油ショックによって世界的に石油偏重の姿勢が是正され、石油代替燃料として再び石炭が利用されるようになり、それと共に石炭ガス化、液化等の新規転換プロセスに関する研究開発も精力的に実施されてきた。特に、石炭の流動層燃焼、石炭ガス化複合サイクル発電等は現在、実証段階にありエネルギー変換効率もかなり向上した。一方、1980年代後半から酸性雨、炭酸ガス問題等の地球規模の環境問題がクローズアップされ、その主原因は産業革命以降の化石資源の急速な消費によるものであることが明らかにされた。このため、化石資源からのエネルギー確保を少なくする方向が打ち出されている。しかしながら、現在のエネルギー消費量、今後のエネルギー需要の増加及び太陽熱等の新エネルギーの研究開発の状況を考えたとき、埋蔵量豊富な石炭からのエネルギー確保は好むと好まざるにかかわらず必要不可欠である。ただ、これまでのように石炭を単に燃やせば良いというのではなく、高効率すなわち単位炭酸ガス排出量当りのエネルギー量を飛躍的に向上させたプロセスからクリーンなエネルギー、化学原料源を確保することが石炭利用技術に課せられた使命となるであろう。

この高効率な石炭転換システムの一つの候補として、石炭をまず、迅速に熱分解しできるだけ多量の有用化学物質を回収した後、残さチャーをガス化することで合成ガスの製造及び発電に利用する方法が有望視されている。この中で、石炭の迅速熱分解は熱による石炭構造の解裂過程を意味し、この過程は石炭の構造、特質に最も大きく左右されると同時に、飛躍的に高効率な反応の設計、制御が可能な過程でもある。このため、石炭の高効率転換プロセスを構築していく上で、石炭の熱分解挙動を的確に把握し、制御していくことがキーポイントとなる。そこで以下に、石炭の熱分解挙動に関する既往の研究、熱分解反応を制御しようとする数種類の新しい試みを紹介し、熱分解反応の理解とその設計の方向を明らかにし、それに基づいた本研究のターゲットと内容を示す。

1. 石炭の初期熱分解反応の挙動

(1) 石炭の迅速熱分解の概要

石炭の迅速熱分解反応は図0.1¹⁾に示すように大きく2つの過程（初期熱分解－安定化過程，二次的気相反応過程）に分けられる。このうち、初期熱分解－安

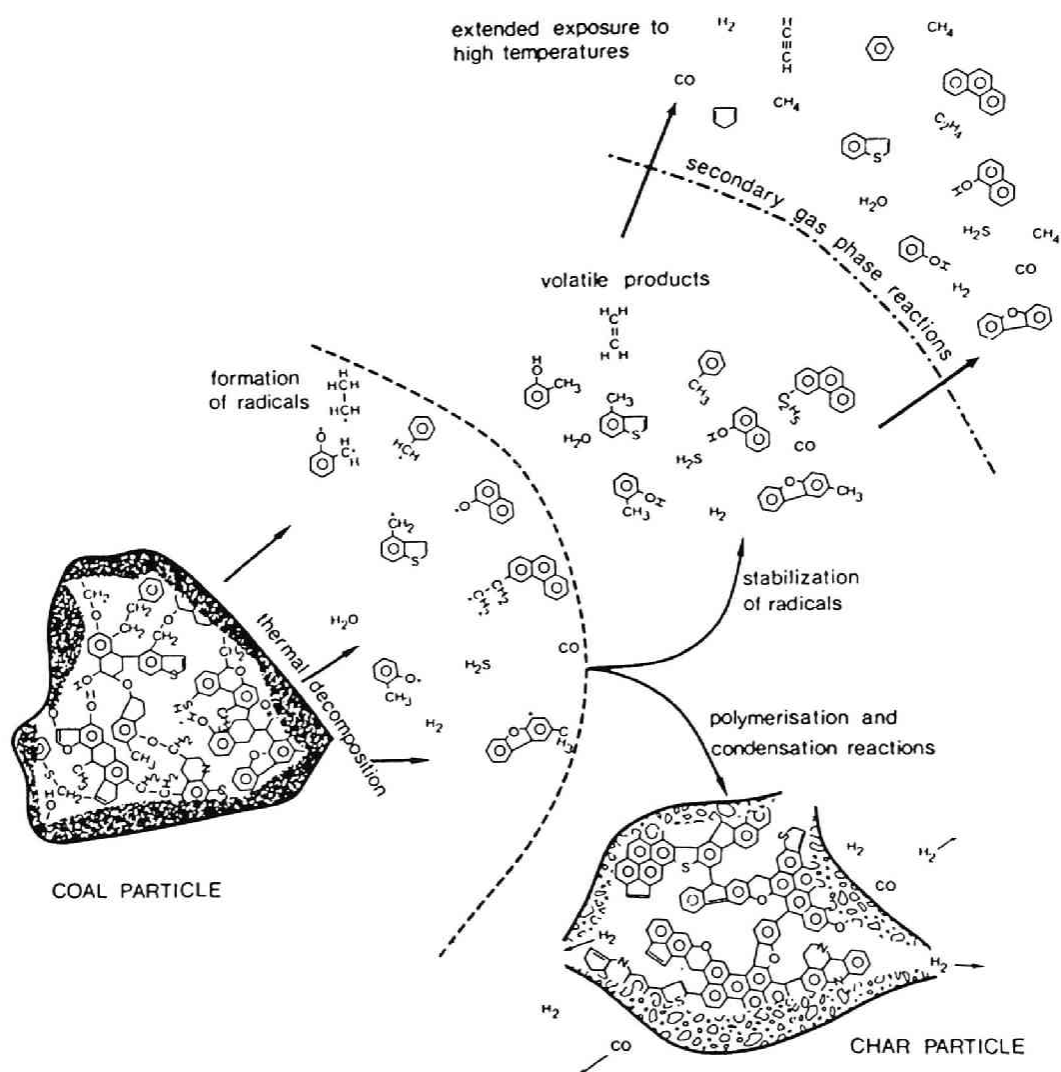


図0.1 石炭熱分解の模式図
(P.J.J. Tromp, DC Thesis "Coal Pyrolysis", p.11(1987). より抜粋)

定化反応は数ミリ～数十ミリ秒の非常に速い時間で完結する。一方、二次的気相反応は生成タール等の気相でのcracking反応であり、転化率には影響を及ぼさない。この2つの反応過程は圧力、昇温速度、雰囲気ガス等の操作条件による反応場の変化に大きく影響される。

このように進行する熱分解反応の典型的な生成物分布を図0.2 に示す。この図はGreen²⁾ が気流層型反応器を用い、North Dakota ligniteを水素化熱分解した結果である。滞留時間の増加とともに生成物は軽質なものにシフトしていくことが判る。すなわち、生成物により分解速度が異なり、重質な生成物ほど分解反応速度が速い。このことは、熱分解フラグメントへの安定化剤の供与は生成物によってその供与速度を変えてやる必要があることを示唆している。

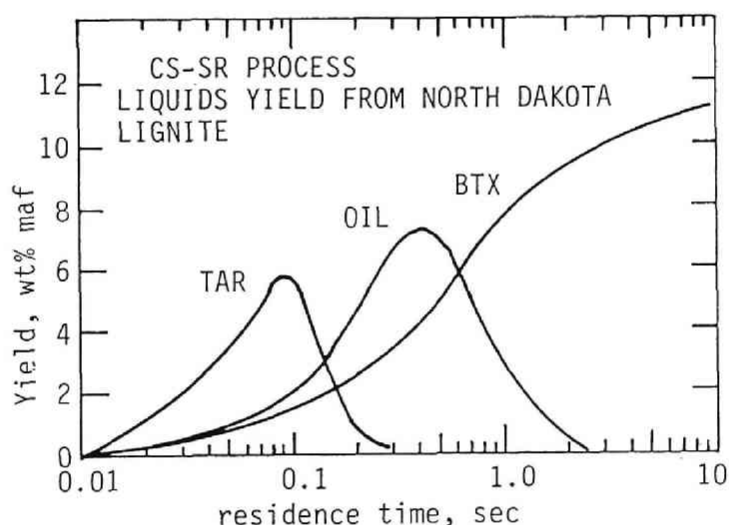


図0.2 石炭の迅速熱分解収率と滞留時間の関係²⁾

(2) 初期熱分解時の重質生成物の挙動

Niksaら³⁾ はガス流通系のHeating Gridを用い、Pittsburgh Seam No.9を減圧～高圧下、迅速に750℃で熱分解した時の転化率の経時変化を追跡している。その結果を図0.3 に示す。図より13.3Pa～0.19 MPaの範囲で圧力の増加に伴い、急激に転化率が減少しているが、0.5s程度までは圧力に伴う変化はないことが判る。これは、外部からのラジカルの供与速度はこの領域で発生するフラグメントの生

成速度に合わせる必要があることを示している。またFongら⁴⁾は、Heating Gridを用いてPittsburghれき青炭をHe 0.85 atmのもと、514K/sで迅速に熱分解し、910Kで数百ミリ秒保持した後、1100K/sで急冷し、その生成物分布から石炭の迅速熱分解挙動を詳細に追跡している。この典型的な結果を図0.4に示す。熱分解の進行とともに、ピリジンに抽出される重質タールが急激に発生し、1.0秒でその収率は最大となっている。これは、解離エネルギーの小さな高分子から分解、発生していることを反映している。その後、重質タールはより軽質な揮発分に分解されるかチャーラジカルに捕捉されて固体に変化し、最終的には消失する。これらの事実は、転化率及び揮発分を飛躍的に増加させるには1秒程度の重質タール発生期に効率的に水素原子等を供与して安定化すれば良いことを示唆している。

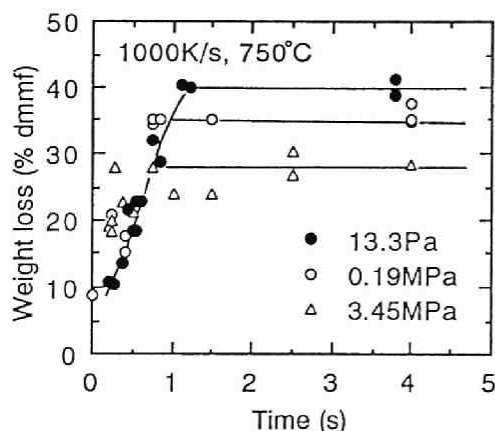


図0.3 石炭熱分解の時間履歴に及ぼす圧力の影響³⁾

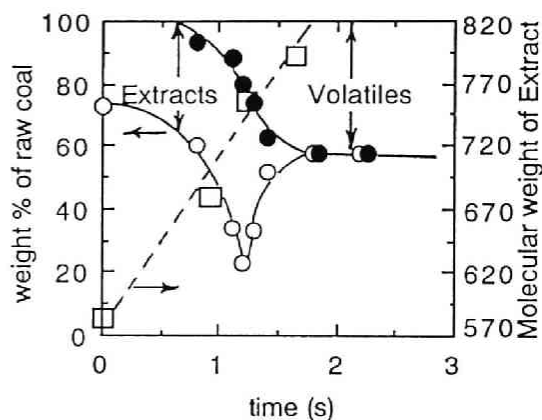


図0.4 石炭の初期熱分解挙動の経時変化⁴⁾

(3) 石炭熱分解時の固体の変化

次に、石炭の初期熱分解時に固体はどのように変化し、それが熱分解挙動にどのような影響を及ぼしているかについて考察する。Suubergら⁵⁾はHeating Gridを用いてBruceton, North Dakota炭を常圧He下、迅速熱分解した時の全揮発分及びタールの収率と生成チャーをピリジンで膨潤した時の膨潤率の熱分解温度に伴う変化から固体の架橋形成反応とタール生成反応について議論している。その結果を図0.5を示した。ここで、チャーの膨潤率から石炭の巨大分子構造、架橋形

成反応の熱分解時の変化がわかる。左図はれき青炭の結果で、タールが活発に発生している時期には膨潤率は殆ど変化していないことが判る。すなわち、この時期には固体の架橋形成反応はほとんど進行していない。次に、タール発生が終了するころからチャーの膨潤率は急激に減少し、固体の架橋形成反応が進行する様子が判る。一方、右図に示す褐炭の場合は非常に低温から固体の架橋形成反応が進行しており、このような架橋構造の低温域での発達はその後に続くタールの発生を大きく阻害している。また、Solomonら⁶⁾は気流層及び固定層でZap Lignite

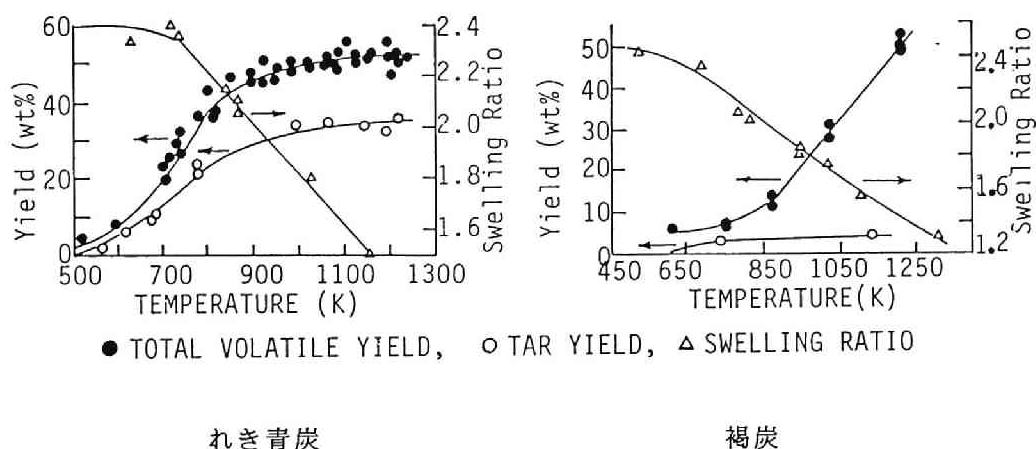


図0.5 石炭の迅速熱分解におけるタール収率とチャーの膨潤率の温度変化⁵⁾

を常圧He下、迅速に熱分解し、タール収率及び生成チャーのピリジンによる膨潤率の熱分解温度に伴う変化を2種類の昇温速度で比較している。図0.6に示すように、低速昇温では300℃付近の低温からチャーの膨潤率が減少、架橋形成反応が進行し、600℃でチャーは全く膨潤しなくなる。一方、迅速昇温では800℃程度までチャーは十分膨潤しており、架橋形成反応が高温で

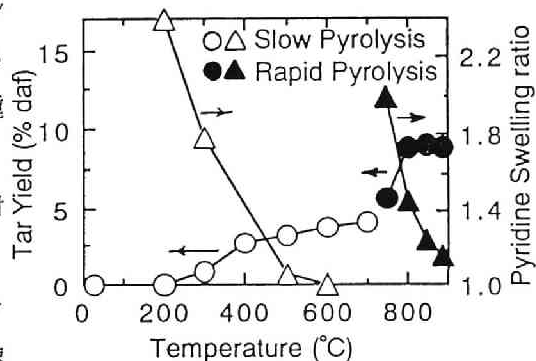


図0.6 石炭熱分解時の固体の架橋形成、反応進行度に及ぼす昇温速度の影響⁶⁾

もそれほど進行していないことが判る。この架橋形成反応の進行の程度はタール収率に明らかに影響を与えており、低速昇温では、迅速昇温のタール収率の約半分の収率しか得られない。これより、固体の架橋形成反応の抑制が転化率増加の重要な因子であることが判る。

このように、石炭の熱分解においては、そのごく初期に非常に重質なタールが相当量生成するもののこれまでの制御法ではこの重質タールを安定化できていないことが判った。また、初期熱分解時、固体も大きく変化し、特にタール発生物位（エーテル、水酸基）の架橋形成反応が進行し、タール収率を大きく阻害することも判った。

2. 石炭の初期熱分解反応，二次的気相反応の制御による生成物分布制御の試み

(1) 水素化熱分解

(a) 不活性雰囲気中での迅速熱分解との比較

外部からの水素供与をもくろんだ最も一般的な方法は、高圧水素ガス雰囲気で石炭を熱分解する水素化熱分解である。この方法に関しては古くから数多くの研究がなされており、古くはHowardら^{7,8)}、Gavalas⁹⁾の総説を始めとして、最近では、Wantzl¹⁰⁾、加茂ら¹¹⁾等、多くの解説が書かれており、生成物分布に及ぼす操作条件の影響に関してはほぼ明らかにされている。この中でAnthonyら^{7),8)}は、不活性ガス中での迅速熱分解と迅速水素化熱分解における全重量減少（＝石炭転化率）と最終到達温度の関係を詳細かつ系統的に検討している。図0.7に示すように、600℃以下では雰囲気ガスの種類、圧力の影響がないこと、すなわち熱分解の程度が石炭転化率を決定することがわかる。600℃以上になると高圧水素の影響が現れ、1200℃において、69 atmの水素中では1気圧のHe中より約10%、69気圧のHe中より20数%石炭転化率が増加する。これは、主として水素化反応の効果（メタンの生成）によるものである。この図は、迅速水素化熱分解は600℃以上で実施すべきこと、水素の石炭転化率に及ぼす影響は高温になるほど大きくなるが、1200℃程度でほぼ飽和に達することを示している。

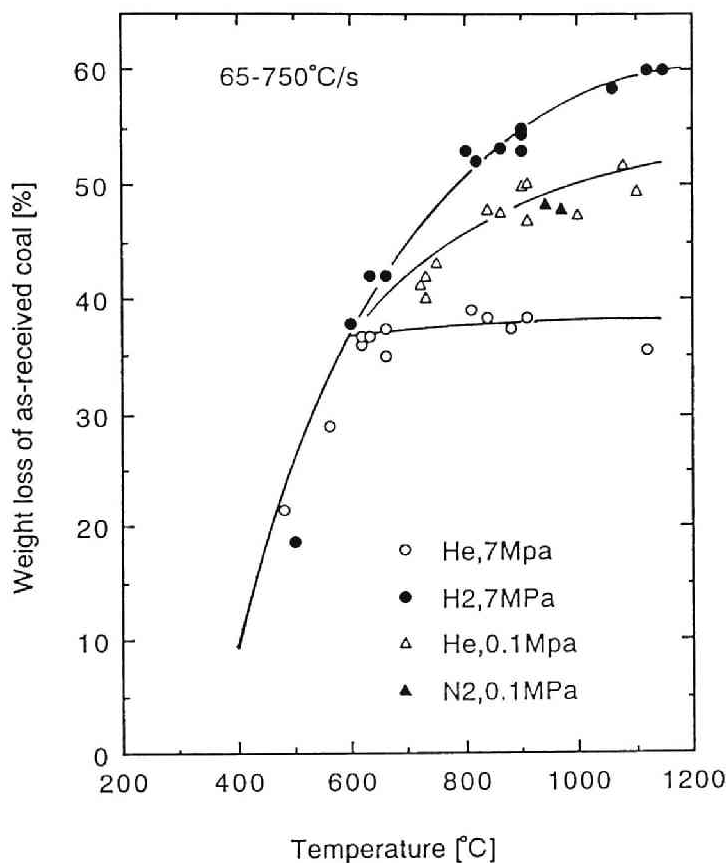


図0.7 迅速熱分解の水素圧，最終到達温度が全重量減少に及ぼす影響^{7), 8)}

(b) 水素化熱分解の生成物分布に及ぼす熱分解温度の影響

また、生成物収率に対する温度の影響は、最近多くの研究者によって検討されている¹²⁻¹⁴⁾。特に、Sundaramら¹²⁾，Borrillら¹⁴⁾ は水素化熱分解によるB T X，炭化水素ガスの生成物分布を詳細に検討している。彼らの報告によれば、図0.8，0.9に示すように、温度の上昇に伴って重質なオイル分、 C_2H_6 、B T Xは順次最大収率に達した後減少し、 CH_4 と全揮発性物質の収率は単調に増加する。これは、温度の上昇に伴って熱分解が進むとともに、熱分解生成物の2次的反応と水素化反応の進行により、それぞれの温度で安定に存在し得る成分へと生成物が

移行する様子を如実に示している。炭種、水素圧により各成分が最大収率に達する温度は異なるが、水素化迅速熱分解では一般にこのような挙動が観察される。他の報告も含めて個々の成分の収率の温度による変化を詳細に検討すると、主要な成分の最高収率は、 C_2H_6 は高々6~7%、 C_6H_6 は10数%、液状物質 (BTX+軽質油) は高々20%である。しかし、 CH_4 収率は最大60%程度には達し得る。この結果は、二次的気相反応においてメタン等の炭化水素ガス収率の増加に水素化熱分解が大きく寄与していることを示している。しかしながら、水素分子からの水素供与は専ら高温下で生成する低分子ラジカルに限られており、生成物分布の制御を広範囲で行うには、新しい考え方を導入する必要がある。

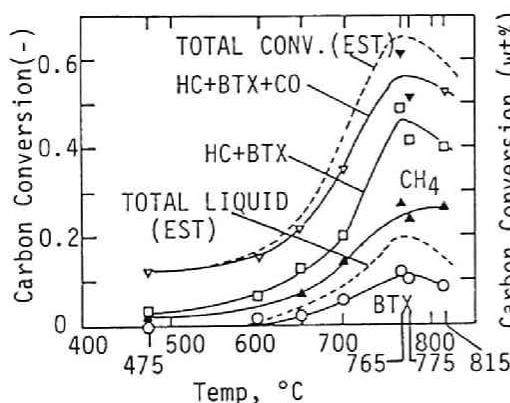


図0.8 生成物分布に対する温度の影響¹²⁾ (North Dakota lignite)
水素圧:100、粒子滞留時間:7-8 s

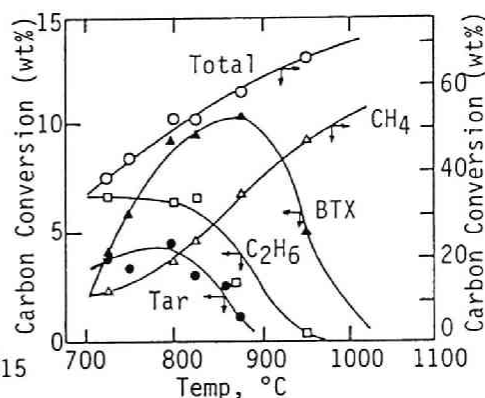


図0.9 生成物分布に対する温度の影響¹⁴⁾ (豪州褐炭) 水素圧:70気圧、
ガス滞留時間:6-7 s

(c) 水素圧力の影響

次に圧力の影響に関する研究結果をまとめると、気流層を用いた場合、全て水素圧の増加とともにBTX、液状物質収率を含めて炭化水素成分の収率は増大すると報告されている。しかし、800 °C以上ではBTX、液状物質の収率は水素圧が150atmを越すと減少する傾向を示し、これらの物質が高温・高压水素下では急速に水素化分解されることを示している。一方、キューリーポイントパイロライザーを用いた実験では、富田ら¹⁵⁾ の報告のように水素圧の上昇とともに石炭転化率が減少する場合とKaizerら¹⁶⁾ の報告のように増加する場合がある。また、

増加する場合でも Howardら⁷⁾の結果(図0.7)ほど大きな増加は認められていない。この理由は定かでないが、全圧が大きくなると揮発物質の粒子外への拡散速度が低下するが、その影響の程度が炭種によって異なるため、あるいはキューリポイントパイロライザーではガス相の温度が上がっていないことなどが影響するのかもしれない。

これらを総合すると水素化熱分解による生成物の制御は以下のように考えられる。水素化熱分解はもともと熱分解フラグメントに水素原子を供与することを意図したものであるが、高圧にして水素ラジカルの供与速度を大きくしても、メタン、BTX等の軽質成分への水素供与が限界で、分解速度が速かつラジカル受容能の小さな高分子フラグメントの安定化には寄与できない。水素分子の解離エネルギーが大きく、石炭の初期熱分解フラグメント(特に重質熱分解フラグメント)に効率的に関与できていないことによる。このため、石炭の初期熱分解反応を制御して、石炭転化率を飛躍的に増加させるには、水素化熱分解にかわる新しい制御法が必要である。また、既往の研究においては、いずれも分子状水素からの水素供与を意図しているにもかかわらず、熱分解中の気相水素供与に関する定量的な考察は殆どなされていない。水素化熱分解による生成物の制御をより厳密に行うには、水素原子の移行という観点からの水素化熱分解の考察も必要であると考えられる。さらに高圧雰囲気は、細孔内で発生したラジカルの粒外への拡散を大きく阻害し、蒸気圧の大きな重質成分は粒内に滞留しチャーラジカルと再重合してしまう反応場を形成する。石炭の迅速熱分解においては、数十～数百ミリ秒のオーダーで反応が進行するので、物理的な因子の影響が非常に大きいことを示しており、物理的な影響を無視して反応設計を行うと大きな過ちを犯すことを示唆している。

(2) 新しい概念に基づく石炭の熱分解

最近、水素化熱分解とは違った新しい概念の熱分解法が提出されている。これらの熱分解法は、石炭構造の改質、水素分子以外のラジカル源からの効率的ラジカル供与によって、石炭の転化率の向上を試みたものである。以下にその研究結果をレビューし、石炭の初期熱分解の制御のあり方を考察する。

(i) Sub-criticalスチームで改質した石炭の熱分解

Graffら^{17), 18)}は図0.10に示すように、反応器上部において石炭を320~360℃, 50 atmの水蒸気によって前処理した石炭を空気に触れることなく下部の反応器にフィードし、同時に導入される過熱スチームのもと迅速に熱分解する方法を提出している。この方法により、Illiois #6炭を熱分解した時の全揮発分収率, タール, ガス収率を未処理炭のそれと比較した結果を図0.11に示す。スチーム処理炭の全揮発分収率は全温度域で15~20%も増加し、770℃では90%に達している。また、タール収率も700℃程度から大きくなり、750℃前後で未処理炭の2.5倍の50%近くもの高収率が得られている。

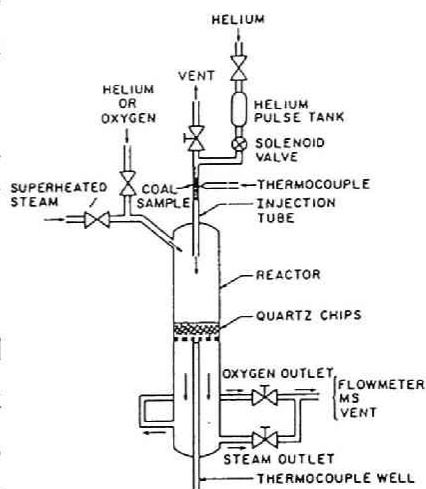


図0.10 反応器概略図¹⁷⁾

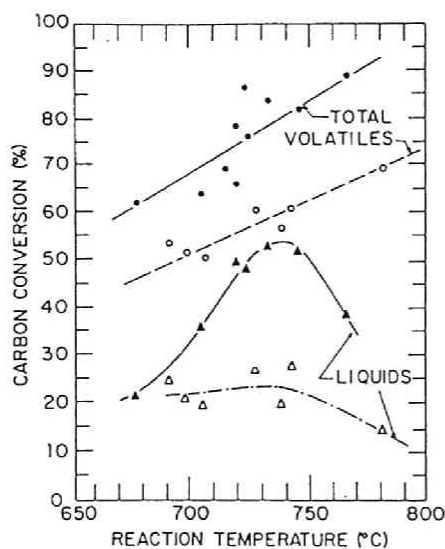


図0.11 生成物収率に及ぼすスチーム処理の効果¹⁸⁾

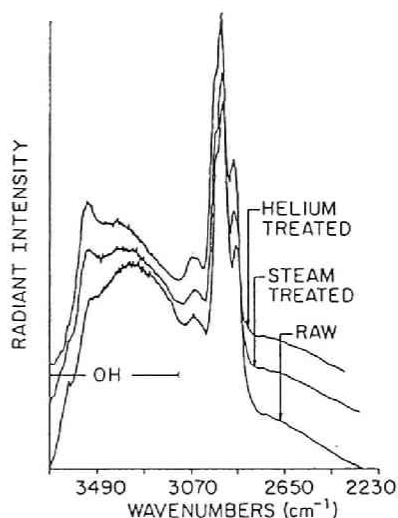


図0.12 処理炭と原炭のFTIRスペクトルの比較¹⁸⁾

さらに、表0.1 及び図0.12に示すように、この石炭のSub-criticalスチーム処理によって①水によって大きく膨潤する。②原炭より水素結合の数が非常に少ない。③有機酸素

表0.1 処理炭の水による膨潤率¹⁸⁾

solvent	raw in air	steam treated		helium treated	
		under N ₂	in air	under N ₂	in air
pyridine	2.32	2.11	2.05	1.86	1.86
benzene	1.13	1.06	1.00	1.00	1.06
water	0.98	1.83	1.84	1.56	1.41

^aTreatments in steam or helium for 15 min at 50 atm.

の含有量が大きく減少する。④原炭の約2倍の-OH基を有するといった構造変化を起こしていることを示している。このように、前処理によって石炭の架橋を一部壊しておく、と、引き続く熱分解反応において転化率、タール収率の飛躍的向上をもたらすと報告している。しかしながら、Kahnら¹⁹⁾のトレース実験では上記のような効果は全く認められず、不確定な要素も多い。

(ii) メタン雰囲気での熱分解

石炭熱分解の石炭転化率、液状物質の収率を向上させる方法としてメタン中での熱分解（メタノリシス）が注目されてきたが、従来の研究によるとメタンはその解離エネルギーが水素と同様非常に高く、石炭とはほとんど反応しないことが認められてきた。これに対し、Smithら²⁰⁾はイリノイ炭を少量の酸素（0.1%程度）、あるいはNO（0.08%程度）を含むメタンガス中（圧力：10 atm，温度：450℃）で熱分解を実施し、図0.12に示すように石炭転化率が大きく増加することを明ら

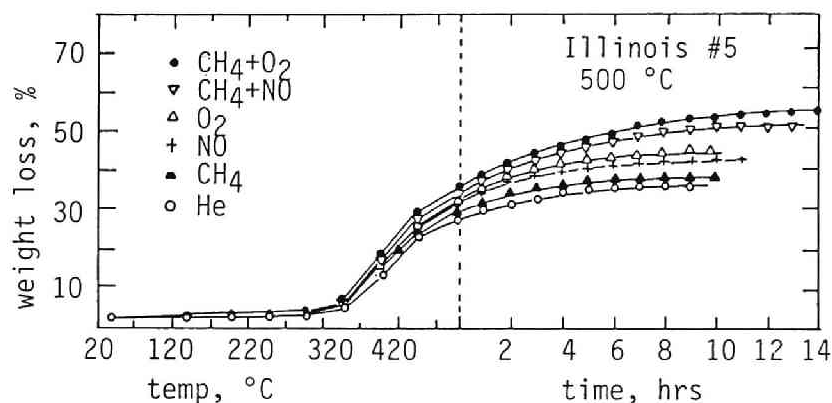


図0.12 ラジカル開始剤存在下でのメタノリシス²⁰⁾

かにした。この原因は、酸素、NOがラジカル反応の開始剤として働き、生成した $\text{CH}_3\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ ラジカルが石炭熱分解フラグメントの安定化に作用するためであると推定している。このように、ラジカル供与速度を速くすれば、外部から石炭の初期熱分解反応を十分制御できることが判る。

(iii) アルキル化処理した石炭の熱分解

Oforu-Asanteら²¹⁾ はO-アルキル化反応を利用してイリノイ炭に直鎖のアルキル基を導入した後、He 0.2 atm, 昇温速度1000K/sのもと、750~850 °Cで迅速熱分解を試みた。その結果を表0.2 に示す。O-アルキル化によりチャー生成反応が抑制されてター生成反応が大幅に促進されている。これは、導入した直鎖の熱分解によって生成したフラグメントがター生成反応に寄与することを示している。生成したアルケン類は導入した直鎖の分解によるものであるが、 C_6H_6 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ の収率の大幅な増加は石炭フラグメントに直鎖から生成したラジカルが作

表0.2 アルキル化処理炭の熱分解結果²¹⁾

Temp[°C]	Reference		O-C ₁₅ H ₃₁		O-C ₁₈ H ₃₇	
	718	834	720	834	734	832
Product Yield, mole per 100mol carbon						
Char	56.5	51.4	25.4	28.9	18.5	28.2
Tar	20.3	21.6	41.2	33.0	40.5	46.9
Gas(by diff.)	23.2	27.0	33.4	38.1	41.0	24.9
Product distribution, mole per 100mol carbon						
CH ₄	2.8	3.9	4.1	3.6	7.4	3.5
CO	2.7	3.5	5.5	3.4	6.2	5.2
CO ₂	3.6	2.2	4.0	2.7	1.5	2.3
C ₂ H ₆	0.48	0.60	1.0	1.3	1.4	0.40
C ₂ H ₄	1.0	1.4	1.8	2.7	2.5	2.2
C ₃ H ₈	0.12	0.09	0.22	0.49	0.56	0.085
C ₃ H ₆	0.13	0.46	1.1	1.7	1.8	0.57
i-C ₄ H ₁₀	0	0	0.003	0.00	0.002	0.001
n-C ₄ H ₁₀	0.13	0.11	0.031	0.07	0.069	0.018
n-C ₄ H ₈	0.32	0.44	0.27	0.63	0.73	0.13
Butadiene	0.022	0.04	0.22	0.79	1.0	0.10
i-C ₅	0.001	0.001	0.001	0.00	0.001	0.001
n-C ₅	0.002	0.002	0.007	0.02	0.020	0.005
C ₅ H ₁₀	0.010	0.004	0.064	0.16	0.18	0.032
C ₅ -diene	0.003	0.001	0.068	0.09	0.12	0.018
Cycro-C ₅ -diene	0.001	0.002	0.004	0.08	0.038	0.005
n-C ₆	0	P*	0.002	0.01	0.006	0.001
C ₆ H ₁₂	0.012	0.001	0.023	0.08	0.083	0.015
C ₆ H ₆	0.001	0.004	0.024	0.01	0.005	0.005
C ₆ H ₅ CH ₃	P	0.001	0.005	0.00	0.001	0.001

*P trace amounts of the gas were present

用していることを示している。また、この結果は、石炭中の水素結合部位をアルキル化して解放すること及び非常に長いアルキル鎖が石炭に導入されることで、石炭共有結合の強度分布が変化するという2つの効果により大きく石炭の分解特性を変化させているものと考えられる。

以上、石炭の熱分解を取り上げて、新しい転換法、熱分解反応の制御法をレビューした結果、石炭の転換における遷移過程の反応は以下の素過程より成り、操作条件等による反応場の変化に大きく左右される。

- ①石炭の初期熱分解
- ②熱分解フラグメントの安定化反応+熱分解フラグメントの粒外への拡散
- ③生成物の気相での分解反応

この各素過程を制御する方法として以下に示す方法が有効であることが判った。

- ①石炭内水素結合の解放，巨大分子構造の再配列。
 - 官能基の導入による石炭内共有結合，非共有結合の改質。
- ②化学的，物理的にラジカル供与速度の大きな物質からのラジカル供与。
- ③ラジカル供与剤，熱分解温度を選定し、気相反応で分解するprecursorの生成速度にマッチングさせる。

この中で、石炭構造の改質は、石炭そのものをもっと理解した上で実施すれば、より選択的な熱分解，固体反応の制御を任意に行える可能性を秘めており、石炭の非共有結合等に関する定量的な評価法の開発が不可欠であることが判る。そこで、最後に石炭構造に関する最近の認識を整理し石炭構造の何をどのように定量化すればよいかを明らかにする。

3. 石炭構造に関する最近の認識

最近、溶剤膨潤を始めとする種々の手法によって石炭の構造が次第に解明され

つつあり、石炭が共有結合と非共有結合で複雑に架橋した一種の高分子であるとする考え方が広く支持されるようになってきた。この間の進歩に関してはGreenら²²⁾、Peppasら²³⁾の総説に詳細に述べられている。

ところで、石炭の構造解明の主目的は、Greenら²²⁾も強調しているように、石炭構造の知識を石炭転換プロセスの改良、革新的なプロセスの開発に結び付ける点にある。著者もこの考え方には全く同感であり、この立場から種々の検討を実施しているが、著者は石炭構造の中で非共有結合の強さ、数が石炭の転換過程に大きく影響するとの印象をもっている。そこで、まず膨潤現象を利用した石炭内の非共有結合解明に関する既往の研究を概観する。

溶剤膨潤を利用した石炭の構造解明の試みは、Sanada & Honda²⁴⁾ が石炭のピリジン蒸気による膨潤にFlory-Rehler理論²⁵⁾を適用し架橋間の平均分子量(M_c)の決定を試みたのがその始まりとされている。その後、多くの研究者によって、Flory理論、さらにはKovac²⁶⁾の修正Flory理論が適用されている^{23, 27-30)}。これらのうちで、Larsen²⁹⁾は無極性溶剤による膨潤と極性溶剤による膨潤を明確に区別して取り扱っている。すなわち、瀝青炭の無極性溶剤による膨潤は正則溶液理論で説明できるので修正Flory理論が適用できるが、極性溶剤による膨潤は溶剤の溶解度パラメーターの大小に加えて、溶剤が石炭と水素結合を形成する能力によって支配されるのでFlory理論は適用できないことを示した。さらに、種々の水素結合能の異なる溶剤による膨潤を実施した結果から、瀝青炭中の水素結合の強さは5～8 kcal/mol程度であること、Illinois No.6 炭では水素結合による架橋が共有結合による架橋の5倍も存在することを示した。

溶剤による膨潤の程度が、溶剤が石炭と水素結合を形成する力によって支配されるとする考え方は多くの研究者によって支持されており、たとえばHsiehら³⁰⁾の溶剤の電子供与能(D_N)と電子受容能(A_N)の差 $D_N - A_N$ やHallら³¹⁾の溶剤の pK_b 値が膨潤率と良好に相関することが示されている。また、Larsenら²⁹⁾、Luchtら³²⁾によって、いわゆる0-アルキル化によって石炭内の水素結合を消滅させ、アルキル基に置換すると膨潤率が大きく増加することも報告されている。

これらの結果を総合すると、石炭の溶剤による膨潤は、無極性溶剤中では正則溶液に近い挙動を示し、石炭の溶解度パラメータと溶液の溶解度パラメータが近

いときに大きく膨潤する。一方、極性溶剤中の膨潤では溶剤と石炭が水素結合を生成する能力によって膨潤が支配される。言い換えると、極性溶剤は石炭内の水素結合を切断し、新たに溶剤が石炭とより強い水素結合を形成して石炭を膨潤する。例えば、ピリジンで膨潤すると、室温でもほぼ全ての水素結合が破壊されると言われている²⁹⁾。

さて、上述の議論が正しいとすれば、膨潤によって石炭内の水素結合が切断されていなければならない。最近では高精度のFTIRを用いて水素結合の変化を直接観測することが可能になっている。Painterら³³⁾は石炭の中には主として4つの水素結合、すなわちOH-- π 結合、OH--OH結合、OH--エーテル結合、OH--N結合があることを示し、それらのスペクトル帰属を明らかにした。さらに、興味深いことに、石炭のピリジン抽出残渣を130℃に加熱すると水素結合の吸収が高波長側にシフトすること、すなわち加熱によって水素結合の一部が切断あるいは解放されることを示した。Painterらの結果を利用して、Larsenら³⁴⁾は石炭を室温で極性溶剤の蒸気に晒すと水素結合は弱まるが、ベンゼンなどの無極性溶剤蒸気に晒した場合は変化が見られないことを示している。またLuchtら³²⁾は、石炭を0-メチル化すると水素結合に由来する吸収が弱まることを示している。

これらの結果は、FTIRが定性的に水素結合の情報を得る手段として非常に有力であることを示すと共に、上述の溶剤膨潤の考え方を支持する結果を与えている。また、Lynchら³⁵⁾の¹H n.m.r.の測定結果やWinansら³⁶⁾の小角ニュートロン散乱の測定結果によっても、石炭の加熱、溶剤膨潤によって水素結合が変化することが明らかにされている。

さて、以上述べてきたように溶剤膨潤法は石炭の構造解明に非常に有力な手法であるが、多くの研究は主として膨潤率と抽出率のみに注目しており、必ずしも膨潤に伴う変化の全容を把握しているとは言えない。著者が特に不十分と考えるのは、膨潤に伴う熱的变化の追跡である。

石炭と溶剤の相互作用に伴う熱的变化と言え、古くから溶剤の石炭に対する湿潤熱が界面化学の観点から検討されてきた。我が国では、太刀川の系統的な研究³⁷⁾に代表されるように、石炭の濡れと湿潤熱、細孔構造の関係が詳細に検討された³⁸⁾。湿潤熱に関しては最近に至るも多くの研究報告³⁹⁻⁴⁴⁾があるが、湿

潤熱が具体的に石炭と溶剤のどのような相互作用に由来するものかについては明確な結論が得られていないようである。荻野ら³⁸⁾、Groszekら⁴²⁾、Tampyら⁴³⁾の研究を始め多くの研究では、湿潤熱は溶剤と石炭の水素結合形成による発熱量に相当すると考えられている。しかしながら、たとえばメタノールに石炭を浸漬するとまず石炭内の弱い水素結合が切断され、新たにメタノールと石炭の間に水素結合が生成される。その結果として石炭内に大きな構造変化が起こり石炭が膨潤する。この全ての過程に何らかの熱的变化が伴うはずであるが、これらを区別して評価した例は見あたらない。わずかに、Gilletら⁴⁴⁾がメタノールとテトラリンの湿潤熱の温度による変化を測定して、膨潤に伴う石炭の構造変化の重要性を指摘しているが、それが発熱過程なのか吸熱過程なのかも明らかにされていない。

一方、石炭そのものの加熱に伴う変化は、主として比熱の測定と熱分解反応の検討の観点から実施されてきている。初期の精度の悪いDTAを用いた研究結果には幾多の食い違いが見られるが^{45, 46)}、Mahajanら⁴⁷⁾、Vargha-Butterら⁴⁸⁾、Janikowskiら⁴⁹⁾、Lopez-Peinadoら⁵⁰⁾の最近の高精度のDSCを用いた研究では、石炭を加熱して行くと石炭の分解が始まる温度までは吸熱の過程が進行すること、100℃付近に見られる大きな吸熱は水の蒸発に由来することが明らかにされている。しかしながら、室温から200℃程度の低温域の熱的变化には余り注意が払われていないのが現状である。

このように、石炭構造に関する研究は、その評価法1つとっても未だ定量的なものには程遠い。しかしながら、石炭の非共有結合の数とその強度を定量的に評価することは石炭転換方法の改良に鍵となるため、特に石炭の非共有結合の熱的变化を上手に抽出する方法を開発する必要と考えられる。

4. 本研究の目的と内容

石炭の高効率転換プロセスとして図0.13に示すプロセスを想定し、その前段の迅速熱分解プロセスにおいて、BTX等の有用液状物質をできる限り多量に得る全く新しい概念の迅速熱分解法の確立を目的に、①溶剤膨潤－迅速熱分解法、②

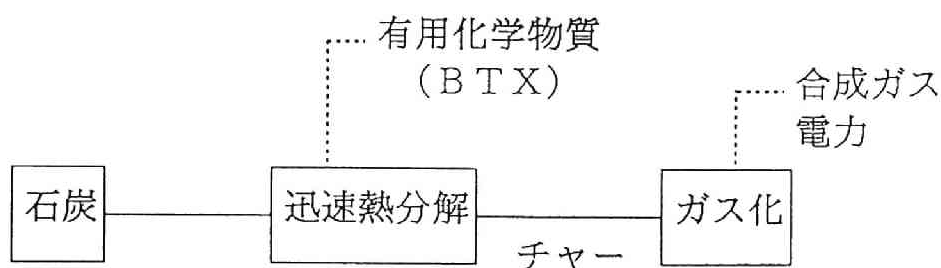


図0.13 石炭の高効率転換プロセス概念図

低温加熱－迅速熱分解法，③溶剤蒸気同伴迅速熱分解法等の開発を試みた。また、同時に高圧水素ガスからの水素移行量の測定方法，石炭内非共有結合の定量的評価法の開発も行い、これらの評価をもとに熱分解反応の制御法について検討した。

まず第1章では、石炭の転化率，タール収率を飛躍的に増加させる熱分解法として、溶剤で予め膨潤処理した石炭を迅速に熱分解する方法を提出する。オーストラリア褐炭及び太平洋炭をテトラリン中100～220℃で膨潤前処理した石炭をキューリーポイントパイロライザーを用いて、昇温速度3000℃/sのもと迅速に熱分解することによって新熱分解法の妥当性を調べた。また、この溶剤膨潤の効果についてミクロ細孔の拡大等の物理的効果とテトラリンからの効率的な水素供与の化学的効果の両面から詳細に検討した。

第2章では、上記溶剤膨潤－迅速熱分解法を10種類の炭種，実際のプロセス溶剤を含む5種類の溶剤系で実施し、その妥当性を明らかにする。さらに、溶剤膨潤炭の迅速熱分解における水素移行メカニズムを溶剤から熱分解フラグメントへの水素移動と石炭中の水素結合部位の水素の分子内移動によって明らかにする。

第3章では、石炭の高圧水素化迅速熱分解において、既知量の水素を石炭の熱分解時のみ流す方法で、気相水素から石炭熱分解フラグメントへの水素ラジカル移行量の測定法を提出する。

さらに、先に開発した水素供与性溶剤で膨潤した石炭を迅速に熱分解する方法を高圧系に適用した。この方法は高圧下でも転化率，タール収率の増加をもたらす、特に高圧水素中で熱分解すると水素と溶剤の相乗効果により、転化率，タール収率が増加することを見いだした。これらの各熱分解法における生成物収率と

水素移行量を比較、検討し、各種熱分解法の水素移行メカニズムを明らかにし、石炭の初期熱分解の制御方法の概念を示した。

第4章では、非常に簡便な初期熱分解の制御法として、低温加熱－迅速熱分解法を提出する。この方法は、石炭を予め150～200℃不活性ガス中で1時間程度加熱したのち、冷却することなくそのまま迅速に熱分解するもので、低品位炭において転化率、タール収率の増加に効果的か否かを検討する。

また、この低温加熱に伴う水素結合等の石炭内非共有結合の変化を種々の分析手法で詳細に検討し、本法の妥当性を明らかにするとともに非共有結合の改質が続く熱分解の制御のキーポイントであることを示した。

第5章では、石炭の初期熱分解反応による生成物の二次的気相反応の制御法として、溶剤蒸気同伴迅速熱分解法を提出する。この方法は、溶剤蒸気（石炭当たり約10～20%）を含む不活性ガス雰囲気中で常圧下、石炭を迅速に熱分解する非常に簡便な方法である。連続式気流層型熱分解装置を用いて、オーストラリア褐炭を4種類の溶剤蒸気のもとそれぞれ迅速に熱分解することで、タール、B T X、メタンの各収率、選択率を飛躍的に増加させることを試みた。さらに、溶剤蒸気の解離エネルギー、熱分解温度等の影響を詳細に検討し、二次的気相反応の制御指針を提出した。また、溶剤膨潤炭の迅速熱分解を連続装置に適用し、その妥当性を検討した。さらに、溶剤膨潤法と溶剤蒸気同伴法の両者を複合化した溶剤膨潤－蒸気同伴迅速熱分解を提出し、転化率及びB T X収率を同時に向上させることを試みた。

第1～4章までの結果より、石炭内非共有結合の適切な改質が石炭転換反応の改善に大きな効果をもたらすこと、より高度な転換法の開発には石炭構造の深い認識が必要不可欠であることが判った。そこで、第6章では、石炭内非共有結合の評価法を提出する。石炭を予め無極性溶剤で膨潤した試料からの溶剤脱離を行い、溶剤脱離時の脱離曲線及びそのときの熱的変化から膨潤によって切断された非共有結合の切断時のエンタルピー変化及びその量を算出する方法で、3種類の石炭、5種類の溶剤を用いて評価法の妥当性を詳細に検討した。

【参考文献】

- 1) Tromp, P.J.J., DC Thesis, "Coal Pyrolysis", p.11(1987).
- 2) Greene, M.I., Fuel Processing Technology, 1, 169(1977/1978).
- 3) Niksa, S., Russel, W.B. and Saville, D.A.,
Proc. 19th Symposium on Combustion 1151(1982).
- 4) Fong, W.S., Peters, W.A. and Howard, J.B., Fuel, 65, 251(1986).
- 5) Suuberg, E.M., Lee, D. and Larsen, J.W., fuel, 64, 1668(1985).
- 6) Solomon, P.R., Serio, M.A., Despande, G.V. and Kroo, E.
Energy & Fuels, 4, 42(1990).
- 7) Anthony, D.B. and Howard, J.B., AIChE J., 22, 625(1976).
- 8) Howard, J.B., "Chemistry of Coal Utilization", Elliott, M. Ed., John
Wiley (1981).
- 9) Gavalas, G.R., "Coal Pyrolysis", Elsevier(1982).
- 10) Wanzl, W., Fuel Process. Techn., 20, 317(1988).
- 11) 加茂 徹、牧野三則、燃料協会誌、69、684(1990).
- 12) Sundaram, M.S., Steinberg, M. and Fallon, P.T., DOE/METC-82-48
(DE82019435).
- 13) Chambers, A.K., Knill, K.J., Mendiuk, J. and Ungarian, D., "Prepr.
35th Canadian Chem. Eng. Conf.", p.260(1985).
- 14) Borrill, P.A. and Noguchi, F., 55th Autumn Meeting of Inst. Gas
Engrs, Comm. 1404(1989).
- 15) Kaiser, M., Wanzl, W., van Heek, K.H. and Juntgen, H., ICCS
1985(Sydney), 899
- 16) 富田 彰、京谷 隆、山下弘巳、文部省科学研究費『多様なエネルギー資源の
利用』平成元年度研究成果報告書、p.87.
- 17) Graff, R.A. and Brandes, S.D., Energy & Fuels, 1, 84(1987).
- 18) Brandes, S.D., Graff, R.A., Gorbaty, M.L. and Siskin, M.,
Energy & Fuels, 3, 494(1989)

- 19) Kahn, M.R, Chen, W.Y. and Suuberg, E. , Energy & Fuels, 3, 223(1989).
- 20) Smith, G.V. , Wiltowski, T. and Phillips, J.B. ,
Energy & Fuels, 3, 536(1989).
- 21) Ofosu-Asante, K. , Stock, L.M. and Zabransky, R.F. ,
Fuel, 68, 567(1989).
- 22) Green, T. , Kovac, J. , Brenner, D. and Larsen J.W. ,
Coal Structure(Accademic Press), p.193 (1982).
- 23) Peppas, N.A. and Lucht, L.M. , Chem. Eng. Commun. , 30, 291(1984).
- 24) Sanada, Y. and Honda, H. , Fuel, 45, 295(1966)
- 25) Flory, P.J. and Rehner, J.R. , Chem. Phys. , 11, 521(1943).
- 26) Kovac, J. , Macromolecules, 11, 362(1978).
- 27) Kirov, N.Y. , O'shea, J.M. and Sergeant, G.D. Fuel, 46, 415(1967).
- 28) Bodzek, D. and Marzec, A. , Fuel, 60, 47(1981).
- 29) Larsen, J.W. , Green, T.K. and Kovac, J. , J. Org. Chem. , 50,
4729(1985).
- 30) Hsieh, S.T. and Duda, J.L. , Fuel, 66, 170(1987).
- 31) Hall, P.J. , Marsh, H. and Thomas, M. , Fuel,67, 863(1987).
- 32) Lucht, L.M. and Peppas, N.A. , J. Appl. Polym. Sci. , 33, 2777(1987).
- 33) Painter, P.C. , Sobkowiak, M. and Youtcheff, J. , Fuel, 66, 973(1987).
- 34) Larsen, J.W. and Baskar, A.J. , Energy & Fuels, 1, 230(1987).
- 35) Lynch, L.J. , Sakurovs, R. , Webster, D.S. and Redlich, P.J. ,
Fuel, 67, 1036(1988).
- 36) Winans, R.E. and Thiyagarajan, P. , Energy & Fuels, 2, 356(1988).
- 37) 太刀川一郎、資源技術試験所報告、No.41(1958).17) 海保 守、燃協誌、63,
101(1984).
- 38) 荻野圭三、阿部正彦、川野伸一、本田英昌、 燃協誌、65, 341(1986).
- 39) Robert, L. and Brusset, H. , Fuel, 44, 309(1965).
- 40) Larsen, J.W. and Kuemmerle, E.W. , Fuel, 57, 59(1978).
- 41) Glanville, J.O. , Newcomb, K.L. and Wightman, J.P. ,

- Fuel, 65, 485(1986).
- 42) Groszek, A.J. and Templer, C.E., Fuel, 67, 1658(1988).
- 43) Tamy, G.K., Prudich, M.E. and Savage, R.L., Energy & Fuels, 2, 787(1988).
- 44) Grillet, Y. and Starzewski, Fuel, 68, 55(1989).
- 45) Glass, H.D., Fuel, 34, 253(1955).
- 46) Berkowitz, N., Fuel, 36, 355(1957).
- 47) Mahajan, O.P., Tomita, A. and Walker, P.L., Fuel, 55, 63(1976).
- 48) Vargha-Butler, E.I., Soulard, M.R., Hamza, H.S. and Newmann, A.W., Fuel, 61, 437(1982).
- 49) Janikowski, S.K. and Stenberg, V.I., Fuel, 68, 95(1989).
- 50) Lopez-Peinado, A.L., Tromp, P.J.J. and Moulijn, J.A., Fuel, 68, 999(1989).

第 1 章 溶剤膨潤—迅速熱分解法の開発

1. 1 緒言

石炭の熱分解は全ての石炭転換反応の第 1 ステップであるため、石炭有効利用の観点から石炭熱分解反応を本質的に理解することは非常に重要である。石炭の熱分解は石炭が熱エネルギーによって熱分解フラグメントに分解、安定化する初期熱分解—安定化過程と、ガス状一次生成物が気相で分解する二次的気相反応から成る。各生成物収率は炭種、操作条件に大きく依存する。

種々の熱分解法の中で、迅速熱分解はベンゼン、トルエン、キシレン (BTX) 等の有用化学物質を製造するプロセスとして有望視されている。しかしながら、石炭は元来水素・炭素原子比が小さいため、BTX等を含んだ液状生成物（タール）の収率に限界がある。このため、タール収率を増加するには外部から石炭に効率的に水素原子を供給する必要がある。

このような観点にたって、熱分解時、石炭の熱分解フラグメントに水素原子を供給する試みが種々なされている。水素化熱分解はその典型的な例である。一般に水素化熱分解では、高圧、高温、長い滞留時間といった非常に過酷な熱分解条件下で行う必要がある。また、Wanzl¹⁾ が示しているように水素化熱分解では全揮発分収率の増加は望めても液状生成物収率の増加は期待できない。

水素化熱分解に代わるものとして、Calkinsら²⁾、Steinbergら³⁾ がメタン雰囲気中で、Doolanら⁴⁾ がトルエン雰囲気中で、Run-Kingら⁵⁾ がメタノール雰囲気中でそれぞれ石炭の熱分解が実施している。これらの方法は供給ガスの分解によって生じる水素及びメチルラジカルの熱分解フラグメントへの供与を意図したものであるが、全揮発分収率の顕著な増加は認められない。

また、熱分解の前処理として、Cypresら⁶⁾ の石炭を水素、二酸化炭素、水蒸気等のガスで改質する試み、Huttingerら⁷⁾ の有機物の吸着処理の試みもなされているが、全揮発分収率はわずかに増加するにすぎない。

最近、Graff ら^{8,9)} は石炭を臨界状態に近い水蒸気で改質前処理してから熱分解する方法を提出した。この方法によれば、50atm の水蒸気の存在下、イリノイ炭を熱分解した時、全揮発分収率とタール収率が大幅に増加したと報告されている。その理由として、彼らは石炭中のエーテル結合の一部が臨界状態に近いスチーム処理によって切断されたためであると結論している。しかしながら、Kahn¹⁰⁾ のトレース実験ではそのような大幅な増加はなかった。このように、Graff の方法は非常に興味あるが、不確定な要素も多い。

別の観点からの試みとして、石炭の接触熱分解が多くの研究者により実施されている。しかし、触媒は主として二次的気相反応に有効であって初期熱分解反応にはほとんど関与しないため、接触熱分解では全揮発分収率の大幅な増加は期待できない¹¹⁻¹⁷⁾。

以上をまとめると、かなり苛酷な反応条件ではあるが、Graff らの研究だけが全揮発分及び液状生成物収率の大幅な増加に成功している。彼らの考え方は石炭の改質にある。一方、他の研究者の試みは石炭の熱分解中に水素ガスや有機物質からラジカルを供給することを意図したものである。これらの試みがすべて成功していないことは、石炭の初期熱分解反応の制御が非常に困難であることを示している。ラジカルを石炭に効率的に供与し全揮発分収率を増加させるには、まず第一にラジカルの生成速度を石炭からの熱分解ラジカルの生成速度に合致させねばならない。さらに、両ラジカルが空間的にも非常に近接し、両ラジカルの反応速度がラジカルの物質移動速度より十分速い状態でなければならない。

本研究では、上記の条件を満たすような新しい熱分解法を提出し、穏和な条件で全揮発分収率、タール収率を大幅に増加させることを試みた。我々の考え方は図1.1 に示すように、石炭粒子内で水素供与性溶剤から石炭の熱分解フラグメントへ水素ラジカルを供与することにある。具体的には、1 MPa の窒素中、100～250 °C で溶剤によって前処理、膨潤した石炭を不活性ガス雰囲気ですばやく熱分解することで全揮発分収率、タール収率の大幅な増加を目指した。また、溶剤膨潤炭の熱分解について膨潤による物理的な効果とテトラリンからの水素移行という観点から考察し、新熱分解法の妥当性を検討した。

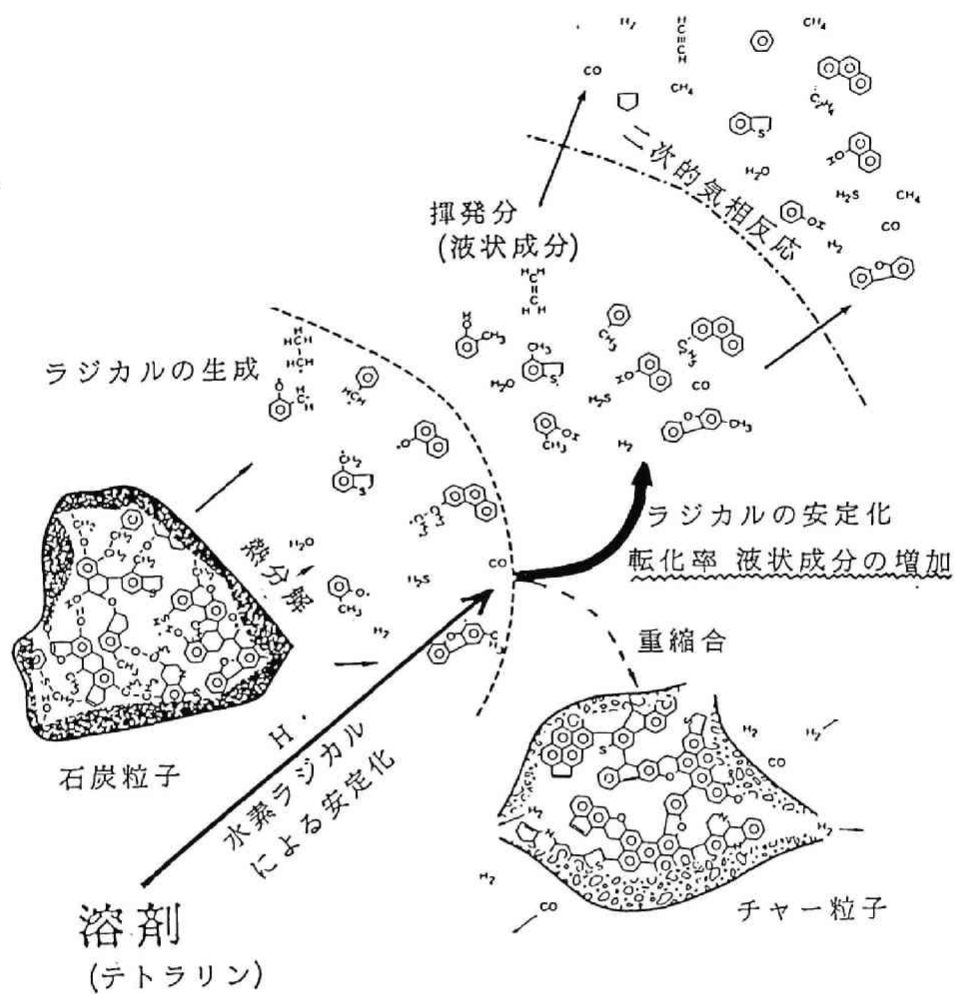


図1.1 新しい石炭の迅速熱分解法の概念

1. 2 実験

1.2.1 試料調製

石炭は、日本産の太平洋炭（TC）と豪州産のMorwell炭（MW）を使用した。両石炭の工業分析値，元素分析値は表1.1 に示す。各石炭とも74 μ m以下に微粉碎した後、110 $^{\circ}$ Cで一昼夜乾燥したものを試料とした。

表1.1 原炭及び真空乾燥炭の工業分析値，元素分析値

	Proximate Analysis (wt%)			Elemental Analysis (wt%, daf)			
	FC	VM	ASH	C	H	N	S+O
Morwell (MW)	48.2	50.3	1.5	67.1	4.9	0.6	27.40
Taiheiyo (TC)	43.2	45.8	11.0	74.5	6.0	1.3	18.20
VDC of TC ^a	-	-	11.0	72.7	5.9	1.5	19.90

a) This was swollen at 250 $^{\circ}$ C, then degassed for 1 h at 70 $^{\circ}$ C.

表1.2 テトラリン膨潤炭の真空乾燥時のテトラリンの物質収支

coal	Weight of tetralin in TTC (kg/kg) ^a	Weight of tetralin removed from TTC by vacuum drying (kg/kg) ^a
TC	0.5805	0.5813
MW	0.7113	0.7104

a) dry and ash free coal basis

熱分解に供した試料はそれぞれ図1.2 に示すように調製した。まず、溶剤膨潤炭は以下のように調製した。石炭粒子とテトラリンを10/6の重量比でステンレス製の高压容器に仕込み、窒素で置換後1 MPa まで昇圧した。これを25～350 $^{\circ}$ Cのある所定温度に温度調節された砂流動浴槽に挿入し1時間保持した。100～250 $^{\circ}$ Cでの処理によって石炭粒子は膨潤し、テトラリンは石炭のマトリックス内に保持される。このように、調製したテトラリン膨潤炭中のテトラリン含浸量は表1.2

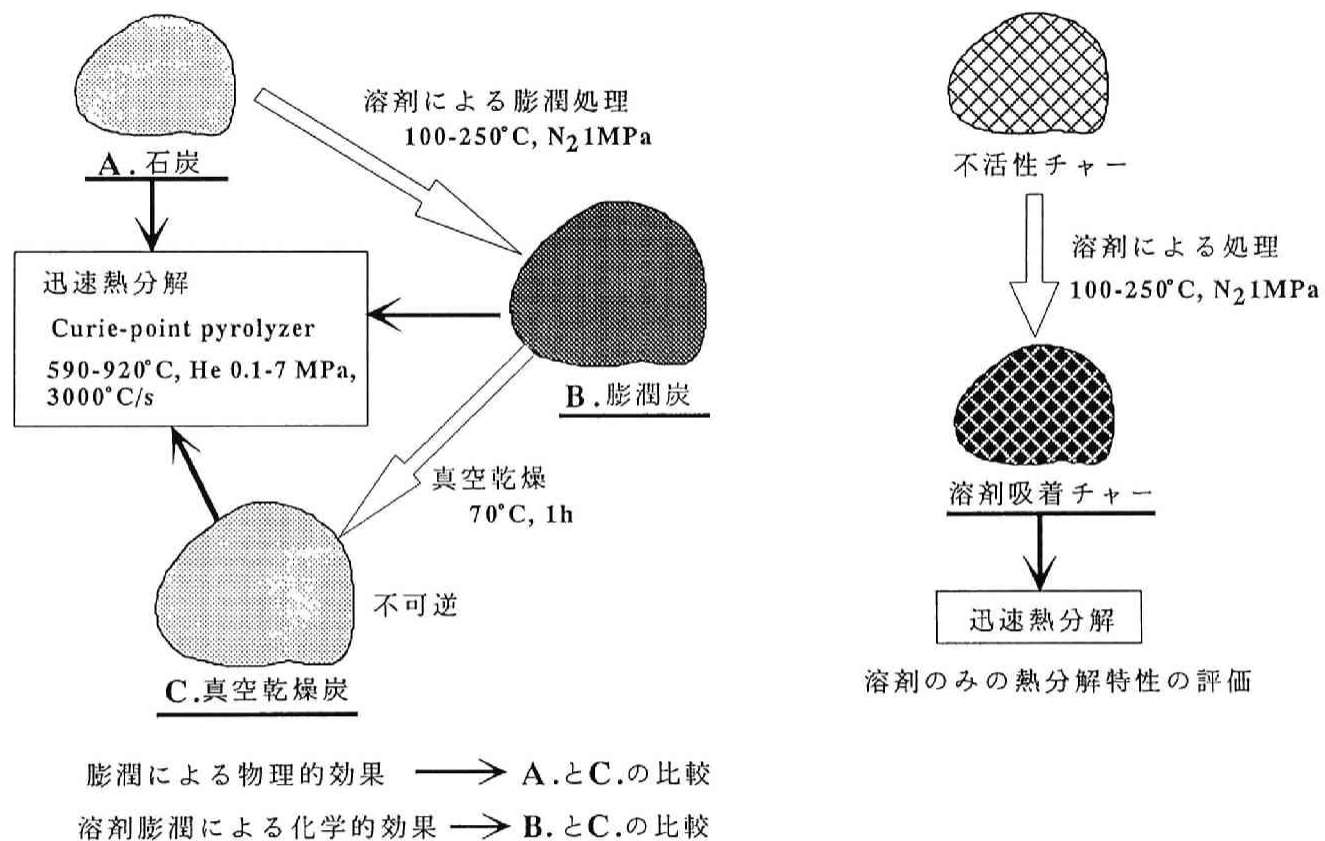


図1.2 溶剤膨潤炭，真空乾燥炭及び溶剤含浸不活性チャーの調製方法

に示すように、太平洋炭で0.58kg/kg, Morwell 炭で0.71kg/kgであった。

次に、迅速熱分解中のテトラリンの効果を正しく評価するために、真空乾燥炭及び溶剤含浸チャーの2種類の試料をそれぞれ以下のように調製した。真空乾燥炭はテトラリン膨潤炭を70℃で1時間真空乾燥して完全にテトラリンを取り除いて調製した。以後、本章ではテトラリン膨潤炭をTTC, 真空乾燥炭をVDCと略記した。さて膨潤が不可逆の場合、真空乾燥炭(VDC)はテトラリンがない状態で膨らんでいる。処理中に石炭に化学的な変化がなければ、真空乾燥炭を迅速熱分解することで膨潤の物理的な効果が評価できる。表1.2に最も苛酷な条件(250℃)で溶剤処理したTC, MW両炭を真空乾燥した時のテトラリンの物質収支を示す。また、表1.1にその時の太平洋真空乾燥炭の元素分析値も併せて示した。表1.2より真空乾燥処理によってほとんど完全にテトラリンが除去されていることが判る。この時、真空乾燥炭の元素分析値は原炭のそれとほぼ同じで膨潤処理によって顕著な化学的変化は起こっていないことが判る。以上の結果から真空乾燥炭は原炭と物理的性質のみ異なる試料とみなせる。また、テトラリン含浸量が熱分解特性に及ぼす影響を調べるため、膨潤処理した太平洋炭からテトラリンを一部除去し含浸量を変化させた試料も調製した。

テトラリン膨潤炭の迅速熱分解中にはテトラリンも同時に熱分解される。このテトラリンの熱分解がテトラリン膨潤炭の熱分解収率に及ぼす影響を調べるため、テトラリンを含浸させたチャーを調製した。チャーは太平洋炭を1000℃で迅速に熱分解したものを使用し、再度加熱しても分解しないことを確認した。テトラリンによる処理は原炭の場合と同様の方法で実施し含浸量はテトラリン膨潤炭とほぼ同程度になるよう調整した。このように調製した試料からテトラリンからの各熱分解生成物収率を求めた。

テトラリン膨潤炭及びその真空乾燥炭の膨潤率は既往の方法¹⁸⁾に従って、各試料と原炭の体積比から求めた。また、原炭ならびに真空乾燥炭のミクロ孔容積(直径3nm以下)を0℃における炭酸ガス吸着等温線から算出した。さらに、テトラリンの膨潤特性を調べるため熱天秤(憐島津製作所製TGA50)を用いて膨潤炭からのテトラリンの昇温脱離も実施した。

1.2.2 迅速熱分解

上述のように調製した各試料をキューリーポイントパイロライザー（日本分析工業㈱製 JHP-2S）を用いて、常圧のヘリウム雰囲気下で迅速熱分解した。図1.3 に実験装置の概略図を示す。約 2 mg の試料を強磁性体のホイルに緊密に包み石英製の反応管（内径：4 mm）の中にセットする。これを高周波誘導によって、所定温度（590～920℃）まで 3000K/s の昇温速度で迅速に加熱する。この方法ではホイルと石炭粒子のみが加熱されるので、揮発性の生成物は高流量で流れているヘリウムで迅速に冷却される。すなわち、既往の研究^{1,19,20}でも述べられているように、本装置では二次的気相反応が抑制され石炭の初期熱分解反応のみを調べることができる。生成物中のタールはホイルのすぐ下に充填した石英製のウールで完全に捕集される。ガス状生成物は全量ガスクロマトグラフへ導入し、ボ

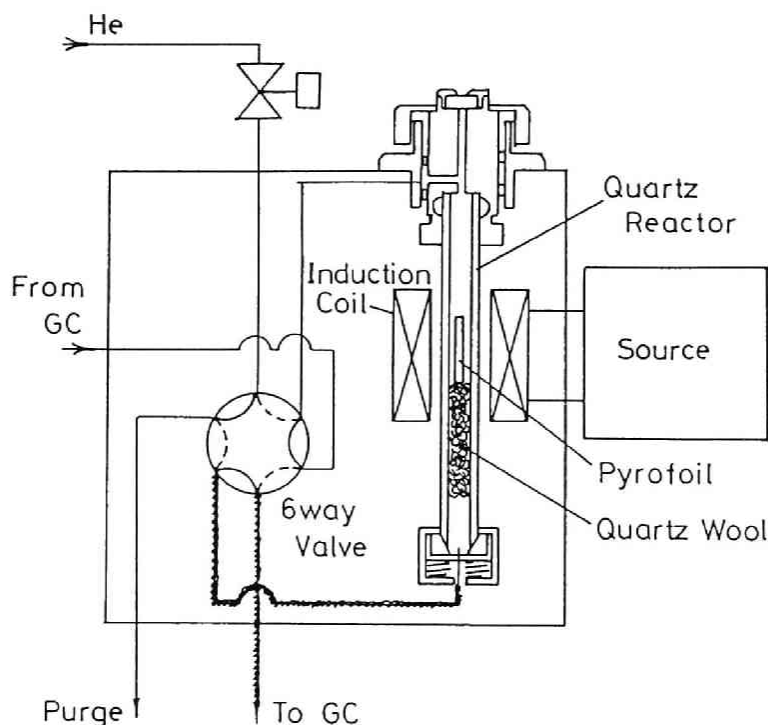


図1.3 実験装置概略図

ラパック Q カラムによって無機ガス (H_2 , CO , CO_2 , H_2O) 及び炭化水素ガス (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , C_4H_{10} , C_5 化合物, C_6 化合物, ベンゼン, トルエン, キシレン) の定量を行った。また、チャー及びタールの各収率はそれぞれホイル及び石英反応管の重量変化から算出した。尚、試料量が少ないので同一条件の実験を 3 ～ 6 回実施し、再現性を確認した。

1.2.3 テトラリン膨潤炭からの生成物収率の計算

テトラリン膨潤炭の迅速熱分解時にはテトラリンも同時に熱分解されるので、テトラリン膨潤の効果の評価するには、石炭のみから生成する物質の収率を正しく算出する必要がある。しかし、実際には石炭とテトラリンに何等かの相互作用があり、またそれを期待しているので厳密な評価は不可能である。そこで、我々は第 1 次近似として次に示す式によって各生成物収率 Y_i を算出した。

$$Y_i = \{ (\text{テトラリン膨潤炭からの収率}) - \omega (\text{テトラリンからの収率}) \} / (1 - \omega) \quad (1.1)$$

ω : テトラリン膨潤炭中のテトラリンの重量分率

すなわち、この式ではテトラリンの熱分解が石炭の熱分解に影響を与えないとして Y_i を算出している。式(1.1)で計算した収率と原炭の収率が一致すれば、石炭－テトラリン間の相互作用がないことを示している。

1. 3 結果と考察

1.3.1 溶剤膨潤処理時の石炭の物理的・化学的性質の変化

図1.4 の上部にテトラリン膨潤炭及び真空乾燥炭の膨潤率の膨潤温度に伴う変

化を示す。TC炭（○）は70℃程度から膨潤し始め、170℃以上で膨潤率が1.34に達している。MW炭（△）は低い温度から膨潤し、100℃で最大膨潤率に達している。両石炭とも最大膨潤率はほぼ同じであった。

次に、TC炭の真空乾燥炭（●）は100℃までの低温では、溶剤の脱離に伴い、原炭の状態に可逆的に収縮するが、100℃以上になると真空乾燥しても完全に元

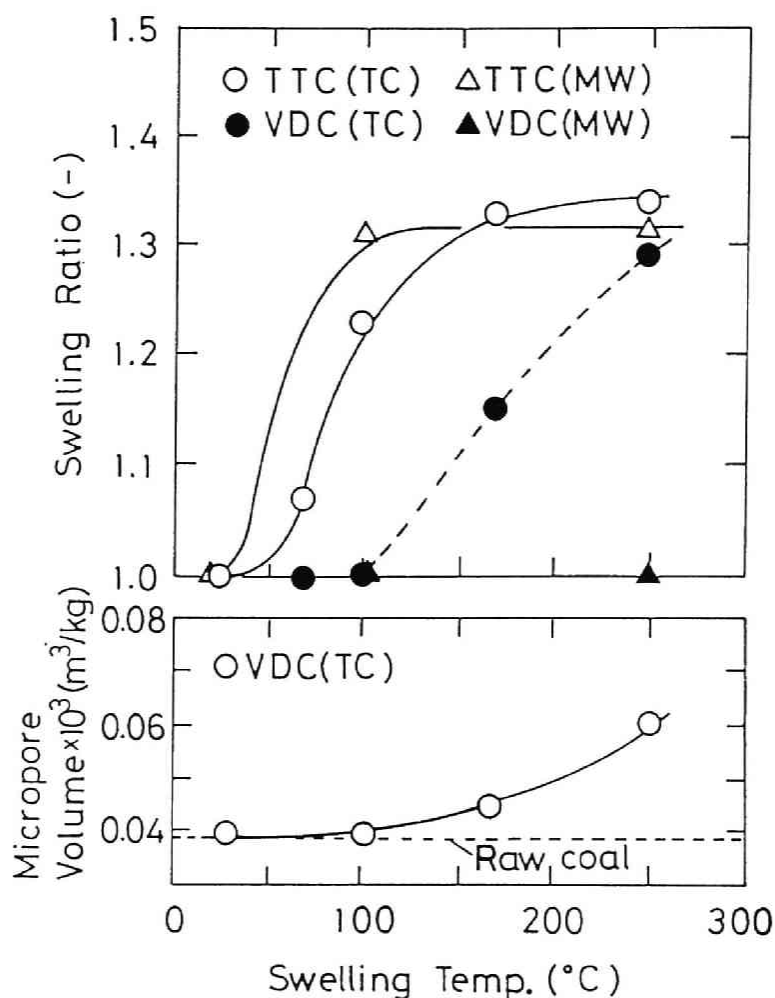


図1.4 テトラリン膨潤炭，真空乾燥炭の膨潤率，ミクロ孔容積の膨潤温度による変化

に戻らず250℃で膨潤させた試料は興味深いことに不可逆のままであった。一方、MW炭の真空乾燥炭(▲)は全ての膨潤温度で、見かけ上原炭の状態に戻った。恐らくMW炭の場合、その単位骨格構造が小さくエーテル結合等の架橋が数多く存在するため、溶剤の侵入・脱離に対し柔軟に構造変化できたものと考えられる。

各真空乾燥炭のミクロ孔容積及びその累積分布曲線の膨潤－真空乾燥操作に伴う変化を図1.4 下部、図1.5 に示した。図1.4 より250℃で処理した真空乾燥炭のミクロ孔容積は原炭のその約1.5 倍大きくなっており、膨潤処理によってミクロ孔が押し拡げられていることが判る。また、図1.5 に示すように、膨潤温度の増加とともにテトラリン分子の大きさと同じ細孔径を有する孔が拡がっていることから、膨潤した時テトラリンは石炭中の－OHや－COOH基のような官能基と物理的、化学的に相互作用をもっていると考えられる。以上の結果より、TCのテトラリン膨潤炭を真空乾燥した試料は膨潤によってもたらされた物理的変化が熱分解特性に及ぼす影響を検討するのに使用できることが判る。

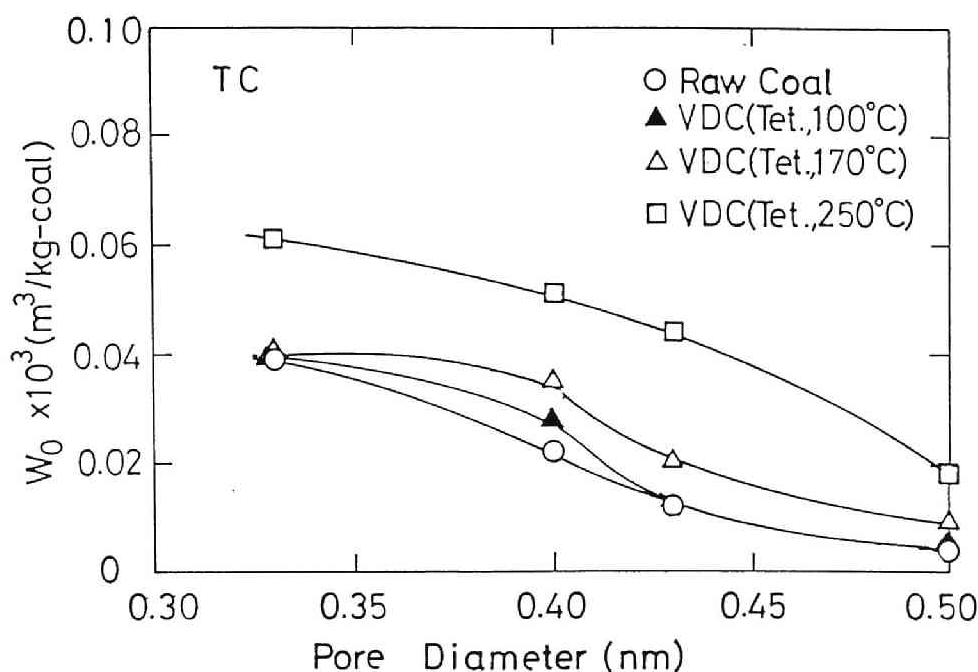


図1.5 太平洋炭のテトラリン膨潤－真空乾燥に伴う細孔容積分布の変化

次に、太平洋炭について原炭及びそれをテトラリン、250℃で膨潤後、真空乾燥した試料のFTIRスペクトルを図1.6に比較した。2800～3500 cm^{-1} は水素結合に関する伸縮振動を表しており、高波長側ほどその結合が弱い。また、3600 cm^{-1} はfreeのOH基の伸縮振動である。両者を比較すると、膨潤不可逆のVDCは原炭に較べスペクトルが明らかに高波長側にシフトしており、OH基がテトラリン膨潤により切断されていることを示している。

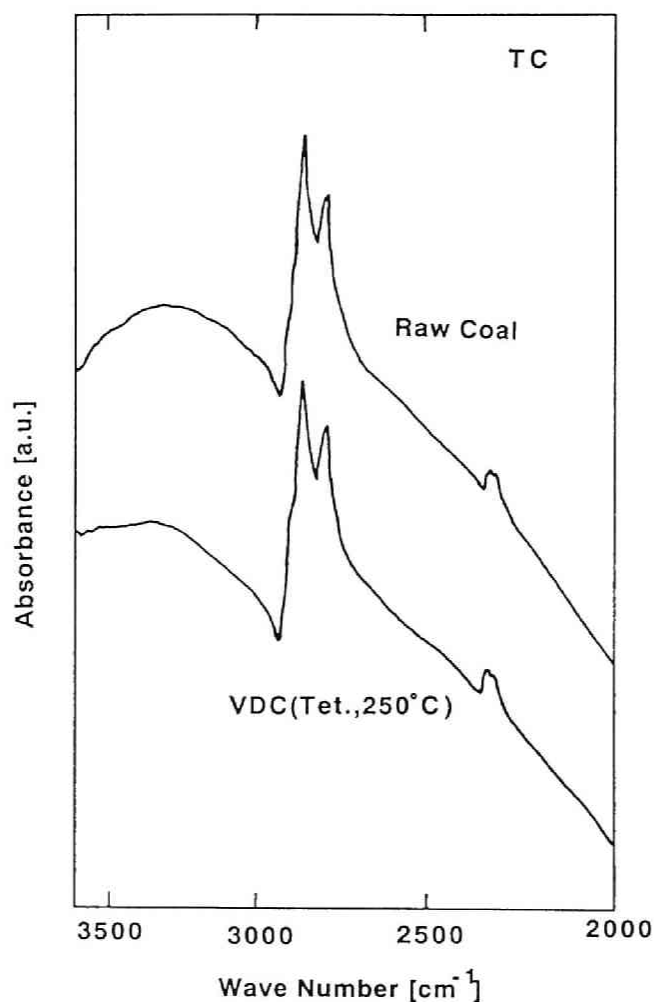


図1.6 太平洋炭のテトラリン不可逆膨潤に伴う水素結合の変化

石炭とテトラリンの間の相互作用の強さを調べるため、膨潤炭からのテトラリンの昇温脱離を行った。図1.7 に3種類の試料についての昇温脱離曲線を示す。25℃で処理したTC炭からのテトラリンの脱離曲線はテトラリンのみの蒸発曲線と全く同一であった。しかし、他の試料では0.1kg/kg程度のテトラリンは高温になるまで脱離が続き、石炭に強く保持されていることが判る。このように、テトラリン膨潤炭では、テトラリンの一部がテトラリン分子サイズと同等のマイクロ細孔に強く保持され、石炭中のOH基と緊密に接触していることが示唆された。この状況は25℃で処理した膨潤していない石炭のそれとは大きく異なっている。

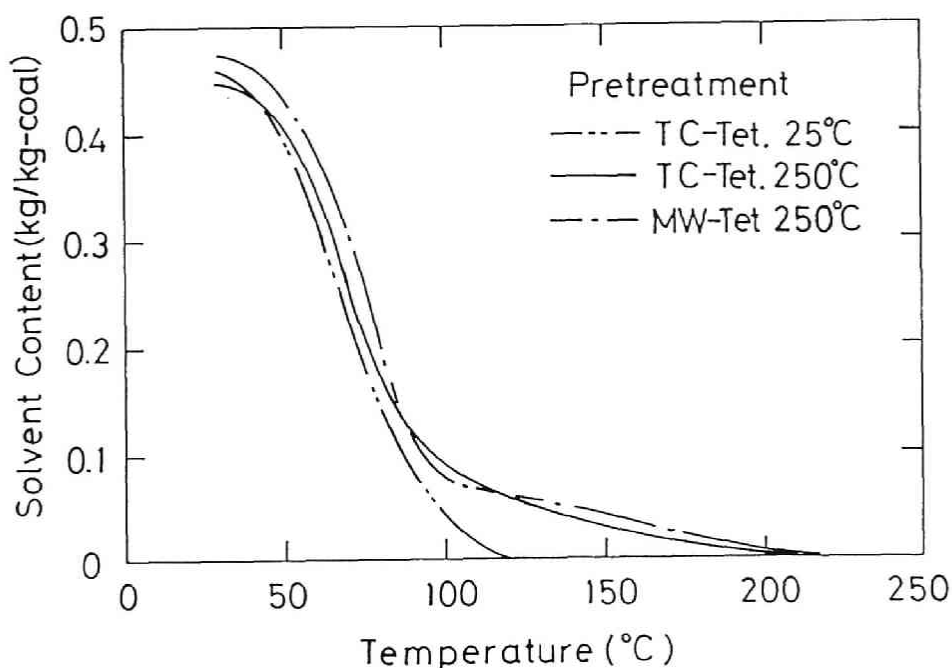


図1.7 各テトラリン処理炭からのテトラリンの昇温脱離曲線

1.3.2 テトラリンの迅速熱分解

図1.8 にテトラリンを含浸したチャーの熱分解によって得られた各生成物収率を示す。チャー収率は全温度範囲で10%以下であった。他の生成物は上部の図に

示すように1%以下の収率であったが、温度依存性は生成物によって異なった。炭化水素ガス（HCG）とベンゼン，トルエン，キシレン（BTX）収率は温度とともに単調に増加するのに対し、水素ガス収率は750℃付近で最大値をとった。750℃以上の温度域で水素ガス収率が減少するのは、水素ラジカルとメチルラジカルのような他の炭化水素ガスラジカルとの反応が加速されるためであると考えられる。モル基準で考えるとこれらの反応に使われる水素量はかなり多い。以上の結果から、テトラリンから生成したラジカルと石炭から生成したラジカルとの反応は、それらが空間的に近接しておれば、十分起こり得ることが示唆された。

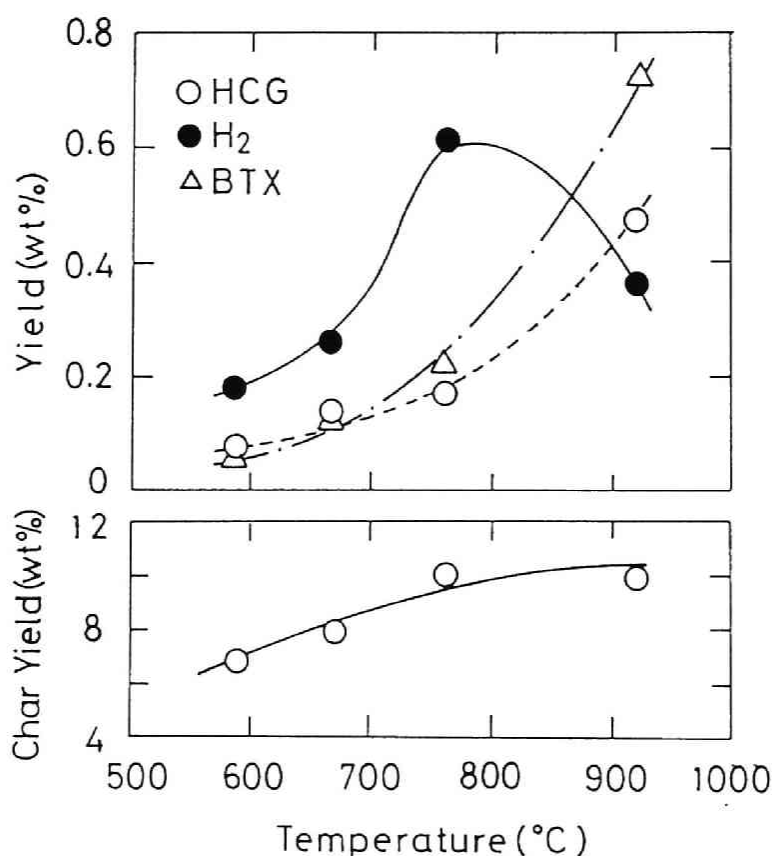


図1.8 テトラリン含浸不活性チャーの迅速熱分解結果

1.3.3 タール収率に及ぼす前処理（膨潤）温度の影響

最適膨潤温度を見いだすため、種々の温度で処理したテトラリン処理炭の764℃における熱分解結果を比較した。図1.9 にTC炭について全揮発分収率及びタール収率と膨潤温度の関係を示す。25℃で処理した試料は、全揮発分収率、タール収率とも原炭のそれと全く同一であった。100～250℃で膨潤した試料からの全揮発分収率、タール収率は原炭のその約1.5 倍に増加した。この結果は図1.4

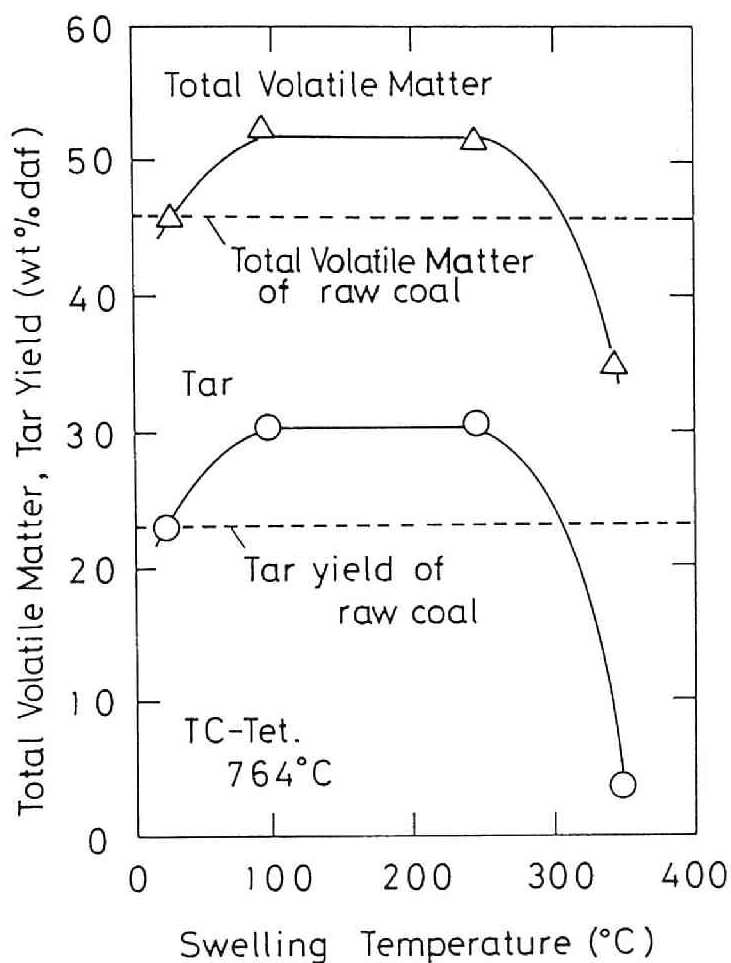


図1.9 TC膨潤炭の全揮発分収率及びタール収率と膨潤温度の関係

に示すように、石炭が膨潤しテトラリンが石炭のミクロ孔内に保持されているとき全揮発分収率，タール収率が増加していることを示している。一方、350℃で処理した試料に関しては全揮発分収率，タール収率とも大きく減少した。これは、350℃という高温下では石炭の一部が分解し、テトラリンと反応して不活性になったためであると考えられる。MW炭の場合も同様に100～250℃の膨潤温度で処理した試料については全揮発分収率，タール収率の大幅な増加が認められた。しかしながら、MW炭は非常に反応性に富んでいるので170℃以上では官能基の分解が起こる。この点を考慮して、膨潤温度はTC炭で250℃，MW炭で100℃とした。

1.3.4 テトラリン含浸量の影響

石炭中に保持されるテトラリン含浸量の全揮発分収率，タール収率に及ぼす影響を図1.10に示す。テトラリン含浸量の調整は250℃で処理したテトラリン膨潤炭の真空乾燥時間を変えることによって行った。この時、図1.4に示すように真空乾燥炭の膨潤率は変化しないので、物理的な状態はそのままでテトラリン含浸量のみを変化させることが可能となる。すなわち、テトラリン含浸量の影響を正確に調べることができる。図中テトラリン含浸量0の点は完全に真空乾燥した試料の結果である。この試料は、図1.4からも判るように原炭に較べ30%程膨らんでおり、ミクロ孔容積も大きい。含浸量0の真空乾燥炭の全揮発分収率，タール収率とも原炭のそれより約3～4%大きい。このことはテトラリンによる細孔の拡大がタール収率の増加をもたらしていることを示しており、膨潤による物理的効果が発現している。次に、テトラリン含浸量の増加とともに全揮発分収率，タール収率は徐々に増加している。これは、テトラリンの化学的な効果である。25℃で処理した試料の場合、テトラリン含浸量が多いにもかかわらず全揮発分収率，タール収率は原炭とほぼ同等であった。このことは、膨潤が石炭転化率の増加に最も重要であることを如実に示している。

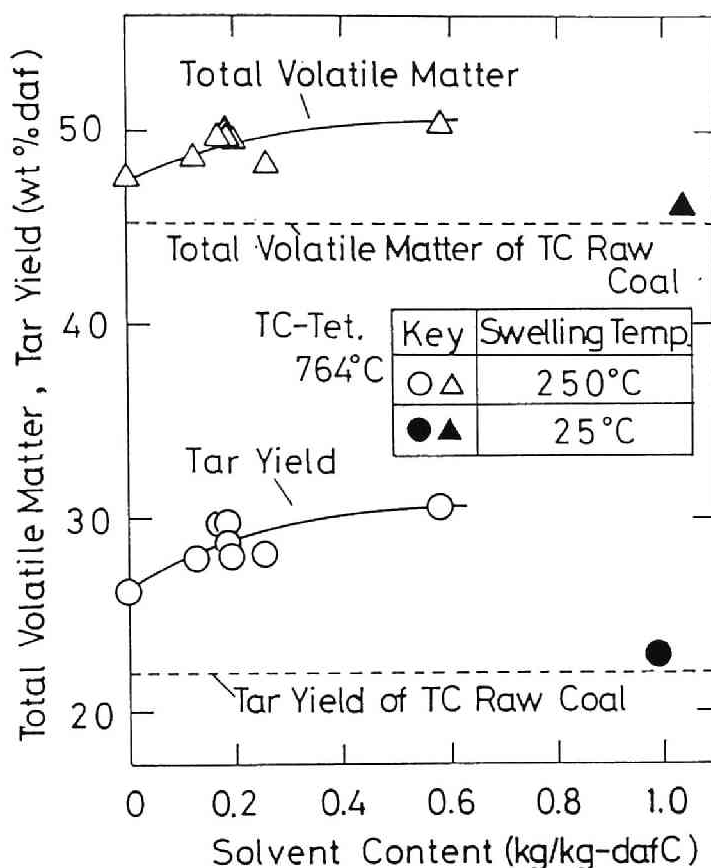


図1.10 テトラリン含浸量の全揮発分収率，タール収率に及ぼす影響

1.3.5 熱分解温度の影響

図1.11にTC原炭及びそのテトラリン膨潤炭（TTC），真空乾燥炭（VDC）の各生成物収率と熱分解温度の関係を示す。テトラリン膨潤炭のチャー収率は全ての温度で原炭のチャー収率より4～10wt%小さい。真空乾燥炭のチャー収率も原炭より4wt%程度小さい。次に、テトラリン膨潤炭のタール収率は764℃で最大値をとり、32wt%に達した。この値は原炭のタール収率の約1.5倍に当たる。一方、高温域では熱分解温度の増加とともにタール収率は減少し、920℃では原炭の値とほぼ等しくなった。これに対し、真空乾燥炭のタール収率は熱分解温度

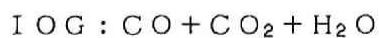
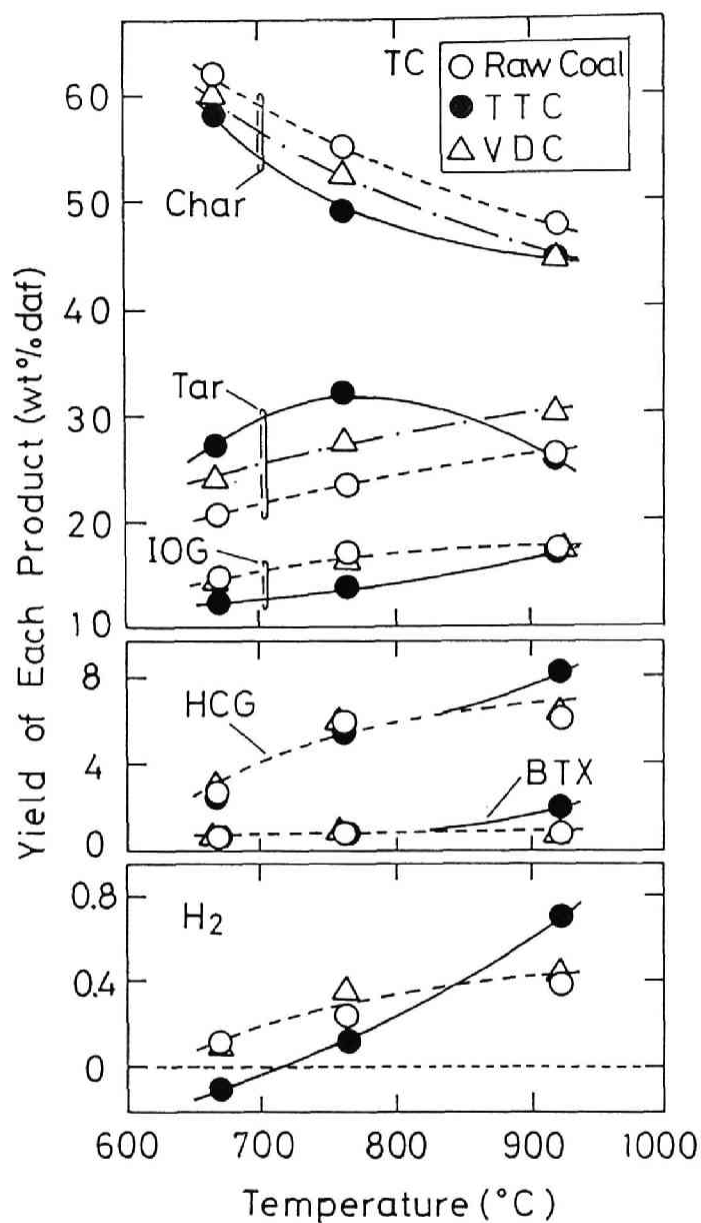


図1.11 TC原炭及びそのテトラリン膨潤炭，真空乾燥炭の
各生成物収率と熱分解温度の関係

に関係なく、原炭より約4 wt%程度増加した。

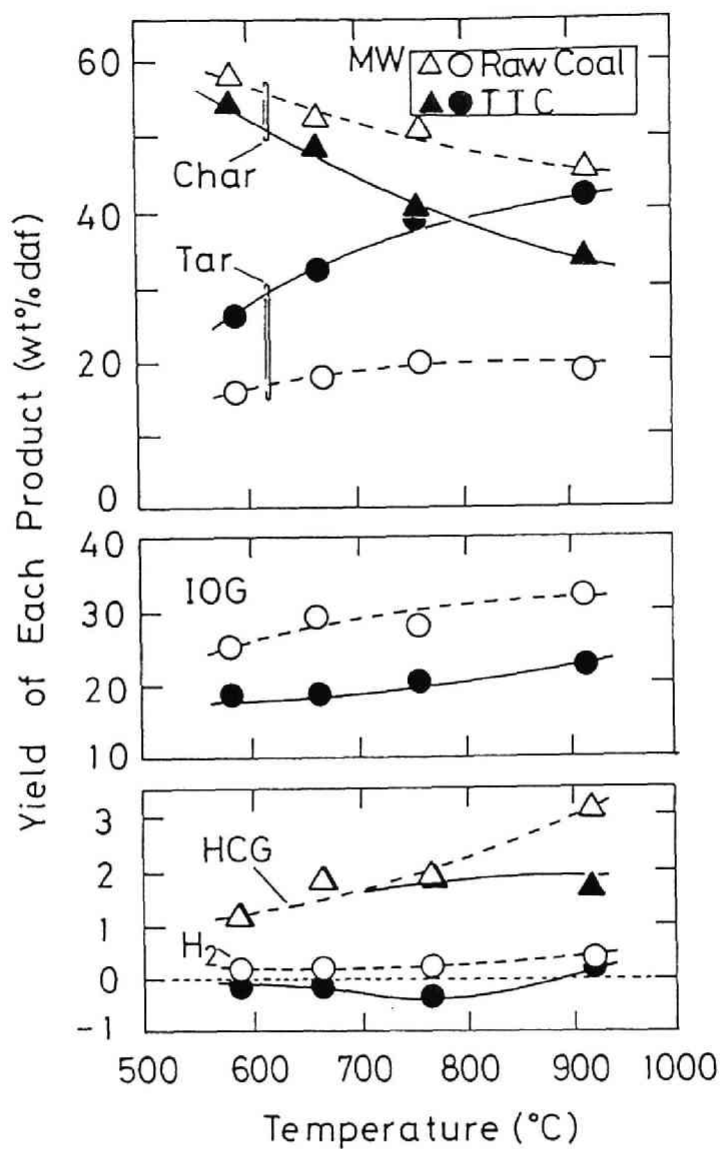
テトラリン膨潤炭から得られる無機ガス ($\text{CO}+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$, I O G) 収率は原炭、真空乾燥炭からの I O G 収率に較べわずかに減少した。炭化水素ガス (H C G) 及び B T X 収率は764 °C 以下では試料の間でほとんど変化がない。しかし、920 °C においてはテトラリン膨潤炭からの H C G, B T X 収率は他の2つの試料からの収率よりも大きくなった。最後に、テトラリン膨潤炭の水素収率は800 °C 以下で原炭の水素収率より小さく、800 °C 以上では反対に大きくなった。一方、真空乾燥炭の水素収率は全温度域で原炭の水素収率とほとんど等しく、変化は認められなかった。

図1.12には、MW原炭とそのテトラリン膨潤炭の各収率を比較した。MW炭から調製した真空乾燥炭の物性は原炭の物性とほとんど同一で、その迅速熱分解の生成物分布も同じであった。このため、真空乾燥炭の熱分解結果は図には示していない。テトラリン膨潤炭からのチャー収率は全温度域で原炭からのチャー収率より大きく減少した。テトラリン膨潤炭からのタール収率は熱分解温度の増加に伴い単調に増加し、920 °C では42wt%に達している。この値は原炭から得られるタール収率の約2.3 倍に当り、テトラリン膨潤によって大幅な増加がもたらされていることが判る。一方、テトラリン膨潤炭からの H C G 収率は764 °C まで原炭における収率とほぼ同じであるが、920 °C では減少した。また、テトラリン膨潤炭でもう一つの特徴的なことは、I O G 収率及び水素収率が全温度域で大幅に減少していることである。この I O G 収率の減少は H_2O 収率の減少に起因する。

1.3.6 テトラリン膨潤炭の迅速熱分解メカニズム

図1.11, 1.12から、提出した新熱分解法が穏和な条件で全揮発分収率、タール収率を増加させるのに非常に有効な方法であることが示された。次に、この結果に基づいてテトラリン膨潤炭の迅速熱分解メカニズムを検討した。

膨潤前処理による物理的効果はT C 原炭とその真空乾燥炭 (V D C) の生成物収率を比較することで判る。真空乾燥炭からの全揮発分収率は図1.11に示したように、原炭からの全揮発分収率に較べ全温度域で3 ~ 4 wt%増加した。この増加



IOG : $\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

図1.12 MW原炭及びそのテトラリン膨潤炭，真空乾燥炭の各生成物収率と熱分解温度の関係

はタール収率の増加による。すなわち、テトラリン膨潤によってもたらされたミクロ孔容積の増加が、原炭の熱分解時チャーラジカルによって捕捉されていたタールフラグメントの粒外への拡散を容易にしたためと考えられる。この推論を明らかにするために、異なるミクロ孔容積の真空乾燥炭を調製し、それを迅速熱分解した。試料はテトラリンで膨潤する際、膨潤の程度を変え、これを真空乾燥してテトラリンを完全に除去することで調製した。この結果として全揮発分収率、タール収率とミクロ孔容積の関係を図1.13に示す。全揮発分収率、タール収率とミクロ孔容積には良好な相関が認められ、上記の推論を支持している。以上、膨

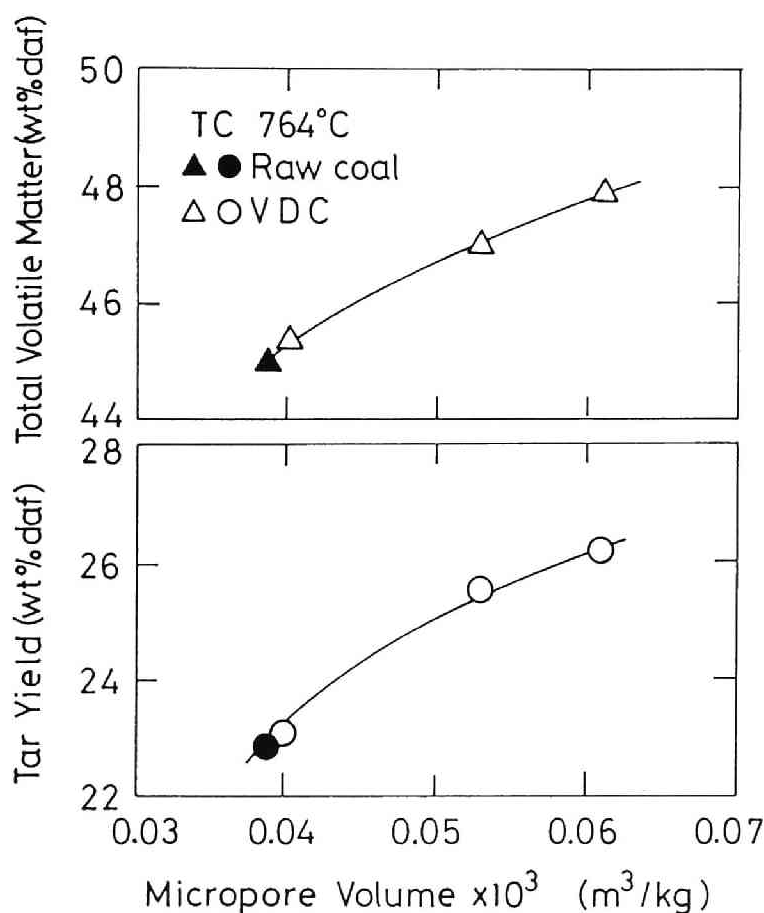


図1.13 全揮発分収率，タール収率とミクロ孔容積の関係

潤によるミクロ細孔拡大という物理的効果のみを利用して全揮発分収率を数%増加できることが明らかになった。

次に、テトラリン膨潤炭の迅速熱分解時にテトラリンが及ぼす化学的効果について考察する。図1.11, 図1.12を比較して、テトラリンの効果はTC炭とMW炭で異なると推察される。

TC炭の場合はテトラリン膨潤炭と真空乾燥炭からの生成物収率を比較することで、テトラリン膨潤の化学的効果のみを抽出、検討できる。テトラリンは800℃以下の温度域で全揮発分収率、タール収率の増加に寄与している。ところが、920℃では、その効果は全揮発分の生成物分布の分配にのみ認められる。800℃までの温度域において、テトラリン膨潤炭からの水素収率、 H_2O 収率が、真空乾燥炭のそれに較べ減少している事実を考えると、この全揮発分収率、タール収率の増加はテトラリンからの効率的な水素供与のみならず、石炭からの水素ラジカルもタールフラグメントの安定化に有効に使われることによってもたらされていると考えられる。ところが、920℃になるとテトラリンは初期熱分解生成物の分解による各生成物への分配のところに関与し、HCG収率の増加を促進している。これは、高温域では、テトラリン分解速度とTC炭の初期熱分解速度が合致しないためであると考えられる。

一方、MW炭の場合は物理的効果と化学的効果を分離することができない。そこで、物理的効果がTC炭のテトラリン膨潤炭のそれと同様であると仮定して化学的効果の考察を行う。テトラリン膨潤炭からの H_2O 収率と水素収率の大幅な減少はテトラリン膨潤による化学的効果と考えられる。テトラリン膨潤炭におけるタール収率の飛躍的な増加は、チャー収率、 H_2O 収率、水素収率及び一部高温ではHCG収率の減少と補償している（図1.12）。この事実は石炭から生成する相当量の小さな活性ラジカル（ $H\cdot$ 、 $CH_3\cdot$ 等）が石炭熱分解フラグメントをタールとして安定化するのに使われていることを示している。このメカニズムは明らかでないが、これらのラジカルの移行はテトラリンの存在で実現されることが考えられる。

以上の議論をまとめると、提出した新熱分解法（溶剤膨潤－迅速熱分解法）において以下の2つの条件を満足することが重要である。

①テトラリンと石炭中の官能基（OH基）との緊密な接触

②石炭とテトラリンの分解速度の合致

このうち、条件②は適切な石炭と溶剤の組み合わせを選択することで実現できるが、条件①を満足することは非常に難しい。本法の成功は熱分解の前処理として石炭の溶剤膨潤を実施し、溶剤と石炭中の水素結合部位との接触を実現した点にある。

図1.6，図1.7の結果から判るように、膨潤炭のミクロ孔内のテトラリンはOH \cdots OH水素結合等の非共有結合を切断し石炭の官能基と強い相互作用をもつ。この膨潤炭を迅速熱分解した時、強い化学的相互作用がテトラリンと官能基の間に生じる。テトラリン膨潤炭の迅速熱分解のイメージはミクロ孔内に閉じ込められたテトラリンと官能基の反応である。反応条件はミクロ孔内に限れば、高压のテトラリン存在下と同等である。これは、いわばミクロ孔内での石炭の迅速液化である。これに加えて、膨潤は熱分解に付加的な効果をもたらす。すなわち、膨潤によって石炭のミクロ孔が押し広げられ、熱分解時に石炭から生成したフラグメントの粒外へ散逸するときの物質移動抵抗を小さくする点である。

1.3.7 実プロセスへの適用の可能性

これまで、新熱分解法の有効性は式(1.1)に基づいて評価してきた。式(1.1)は、石炭と溶剤の相互作用を定量的に評価できる点で合理的である。そして、式(1.1)によって計算された全揮発分収率がMW，TC両膨潤炭で原炭のそれに較べ飛躍的に増加したことから、新熱分解法は明らかに全揮発分収率の増加に効果的である。

しかしながら、実用的な観点からは次の点を考慮する必要がある。すなわち、テトラリン膨潤炭の熱分解ではテトラリンも同時に熱分解され一部はチャーになるため、式(1.1)で計算される全揮発分収率は原炭のそれより大きくても必ずしも新熱分解法が有効とは限らない。新熱分解法の実プロセス開発の観点からみた有効性は、膨潤法で得られた全揮発分収量が使用したテトラリンと原炭から得ら

れる全揮発分収量の和より大きい場合のみ成立する。この点を検討するため、次に示すような評価を行った。

表1.3 に原炭、テトラリン膨潤炭をそれぞれ迅速熱分解した時に得られるチャー、タール、ガス収率を示した。TC炭に関しては、真空乾燥炭の結果を併せて示してある。各値はお互いの直接比較を容易にするため、全て原炭1kg基準で表現した。表中のCalc. の欄のタールの値は、原炭からのタール収量にテトラリン膨潤炭中のテトラリン含有量を単純に足した値を示している。テトラリン膨潤炭（TTC）とCalc. の各収量の比較によって新熱分解法は実プロセスにおいても有効か否かが評価できる。

TC炭の場合は、テトラリン膨潤炭からのタール収量がCalc. の値よりわずかに大きい、チャー収量はほとんど同じである。これより、TC炭の場合、新熱分解法が実用的な意味ではさほど効果的でないことを示している。これは、TC炭ではテトラリンと石炭の相互作用によってもたらされる全揮発分の増加がテトラリンの熱分解によって生成するチャーで相殺されていることを意味している。一方、MW炭の場合はテトラリン膨潤炭から得られるタール収量はCalc. の値より0.1615kg/kg-coalも大きく、新熱分解法を実際のプロセスへ適用しても十分有効であることを示している。

TC炭のテトラリン膨潤炭の熱分解は実用的な意味では全揮発分の増加に効果

表1.3 テトラリン膨潤炭の迅速熱分解における物質収支

	TC (764 °C) (Tet. 0.58kg/kg) ^a				MW (920 °C) (Tet. 0.71kg/kg) ^a		
	Raw	Calc. ^b	TTC	VDC	Raw	Calc. ^b	TTC
Char	0.5501	0.5501	0.5499	0.5268	0.4560	0.4560	0.4044
Tar	0.2279	0.8079	0.8205	0.2645	0.1780	0.8880	1.0495
Gas	0.2220	0.2220	0.2095	0.2087	0.3660	0.3660	0.2561

a) dry and ash free coal basis

b) The amount of tetralin in the TTC was simply added to the tar yield of raw coal

がなかった。しかしながら、TC炭の場合はオプションがある。先にも述べたように、真空乾燥炭の全揮発分収率，タール収率は全温度域で原炭のそれに較べ3～4 wt%大きい。その典型的な結果を表1.3 に示してある。テトラリンは真空乾燥もしくは200℃程度までの加熱で完全に除去され、膨潤操作ののち完全に回収、再使用可能であるので、上記の値は全揮発分収率，タール収率正味の増加である。すなわち、実プロセスにおいても、前処理として溶剤膨潤－乾燥操作を行えば、全揮発分収率，タール収率を確実に増加できる。

ここでの議論で欠落しているのは、回収されたテトラリンとタール生成物の区別を行っていない点である。これは、一つにはタール成分の分析ができなかったためであるが、主たる理由はテトラリンを新熱分解法の有効性を示す膨潤用モデル溶剤と考えているためである。実プロセスへ適用する場合は、部分水素化された石炭タール²¹⁾のような安価な溶剤を使用できる。

以上、提出した新熱分解法は安全サイドで評価しても、石炭の熱分解時に全揮発分収率，タール収率を増加させるのに十分有効な方法であることが明らかになった。

1. 4 結論

穏和な条件下、全揮発分収率，タール収率を飛躍的に増加させる石炭の新しい迅速熱分解法の開発に関して種々検討した結果、以下のことが明らかになった。

1. 膨潤は、テトラリンと石炭のOH基との緊密な接触を実現し、熱分解時テトラリンから熱分解フラグメントへの水素供与を促進させうることが判った。
2. 2種類の石炭をテトラリンで膨潤し、迅速熱分解した結果、太平洋炭では全揮発分収率が56wt%に、Morwell炭では67wt%に達した。また、Morwell炭の場合、最大タール収率は42wt%，原炭のタール収率より24wt%も増加した。
3. これらの飛躍的な増加は、膨潤による細孔拡大がもたらすタール分子の粒内物質移動抵抗の低下という物理的効果と、テトラリンから石炭熱分解フラグメントへの効率的な水素移行という化学的効果によってもたらされる。

【参考文献】

- 1)Wanzl,W. , Fuel Process. Technol. , 20, 317(1988).
- 2)Calkins, W.H. and Bonifaz, C. , Fuel, 63, 1716(1984).
- 3)Steinberg, M. and Fallon, P.T. , Hydrocarbon Proces. , 1982, Nov. p.92.
- 4)Doolan, K.R. and Mackie,J.C. , Fuel, 64, 400(1985).
- 5)Run-Ling, R. , Itoh, H. , Makabe, M. , and Ouchi, K. ,
Fuel, 66, 643(1987).
- 6)Cypres, R. and Baoqing, L. , Fuel Process. Technol. , 20, 337(1988).
- 7)Huttinger, K.J. and Sperling, R.E. , Proc. Int. Conf. on Coal Sci.
1987, Mauusrich, pp.699-702.
- 8)Graff, R.A. and Brandes, S.D. , Energy & Fuels, 1, 84(1987).
- 9)Brandes, S.D. , Graff, R.A. , Gorbaty, M.L. , and Siskin, M. ,
Energy & Fuels, 3, 494(1989).
- 10)Kahn, M.R, Chen, W.Y. and Suuberg, E. , Energy & Fuels, 3, 223(1989).
- 11)Schafer, H.N.S. , Fuel, 58, 673(1979).
- 12)Schafer, H.N.S. , Fuel, 59, 295(1980).
- 13)Schafer, H.N.S. and Tyler,R.J. , Fuel, 59, 487(1980)
- 14)Morgan, M.E. and Jenkins, R.G. , Fuel, 65, 757(1986).
- 15)Morgan, M.E. and Jenkins, R.G. , Fuel, 65, 764(1986).
- 16)Franklin, D.H. , Coswey, R.G. , Peters, W.A. , and Howard, J.B.
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. , 22, 39(1983).
- 17)Sulimma, A. , Leonhardt, P. , van Heek, K.H. , and Juntgen, H. ,
Fuel, 65, 1457(1986).
- 18)Green, T.K. , Kovac, J. , and Larsen, J.W. , Fuel, 63, 935(1984).
- 19)Xu, W.C. and Tomita, A. , Fuel, 66, 627(1987).
- 20)Xu, W.C. and Tomita, A. , Fuel, 66, 632(1987).
- 21)Miura, K. , Mae, K. , Asaoka, S. , Uchiyama, M. , and Hashimoto, K. ,
Proc. Int. Conf. on Coal Science, 1989 , Tokyo, pp.515-518.

第2章 溶剤膨潤炭の迅速熱分解中のラジカル移行メカニズム

2. 1 緒言

前章では、全揮発分収率とタール収率を飛躍的に増加させる新しい迅速熱分解法を提出した¹⁾。この方法は、100～250℃でテトラリンによって膨潤前処理した石炭を大気圧のヘリウム雰囲気中で迅速に熱分解するものであった。石炭をテトラリンで膨潤した時、テトラリンはその分子サイズと同等のミクロ孔に侵入し保持されることが判った。キューリーポイントパイロライザーを用いて膨潤炭を590～920℃の範囲で迅速に熱分解した結果、全揮発分収率は太平洋膨潤炭で56wt%、Morwell 膨潤炭で67wt%に達した。この飛躍的な増加は膨潤による物理的効果とテトラリンからの効率的な水素供与によってもたらされた。

このように新熱分解法は非常に有効な方法であることが明らかになったが、その効果はテトラリンで膨潤した2種類の石炭でしか確認していない。また、前章の結果から類推すると、H・ラジカル以外のラジカルも効果があると考えられ、炭種、溶剤種によって膨潤がその熱分解収率に及ぼす影響も大きく変化すると考えられる。

そこで、本章では、前章で提出した新熱分解法を石炭化度の異なる10種類の石炭と異なるラジカル種を生成する7種類の溶剤の組み合わせで実施し、その有効性をより詳細に検討した。さらに、溶剤から石炭熱分解フラグメントへ移行するラジカル量を定量的に評価し、溶剤膨潤炭の迅速熱分解におけるラジカル移行メカニズムについて検討した。

2. 2 実験

2.2.1 試料調製

原炭として使用した10種類の石炭の工業分析値及び元素分析値を表2.1 に示す。各石炭は74 μ m以下に微粉碎し、使用前に110 $^{\circ}$ Cで一昼夜乾燥した。図2.1 及び表2.2 には石炭の膨潤に使用した5種類の溶剤とその物性を示す。ここでCLはMW褐炭の液化プロセスから生成した石炭液化油で、OILはGraet Greta 亜れき青炭の迅速水素化熱分解プロセスから生成したオイル留分である。CLとOILを得るのに採用された反応条件は表2.2 脚注に示した。

溶剤膨潤炭の調製は以下のように行った。石炭粒子と溶剤を10/6の重量比でステンレス製の高压容器に仕込み、窒素で置換後1 MPa まで昇圧した。これを100～250 $^{\circ}$ Cのある所定温度に温度調節された砂流動浴槽に挿入し1時間保持した。溶剤/石炭重量比は石炭-溶剤の組み合わせによって膨潤率が異なるため、0.4～1.0 kg/kg-coalに調製した。このように溶剤含浸量を少なくしたのは、溶剤によって石炭が抽出されるのを避けるためである。この処理によって石炭粒子は膨潤し、溶剤は石炭のマトリックス内に保持される。本実験では、石炭と溶剤を種々の組み合わせで調製したので、各溶剤膨潤炭を"TC-Tet.", "MW-CL"等"石炭名-溶剤名"という形で略記した。

表2.1 使用した石炭の物性

Coal(Abbre.)	Proximate analysis (wt%)			Ultimate analysis (wt%, daf)				
	FC	VM	Ash	C	H	N	S	O
Morwell(MW)	48.2	50.3	1.5	67.1	4.9	0.6	0.3	27.1
Jacobsranch(JR)	48.8	39.4	11.8	68.3	5.5	0.9	0.5	24.8
Highvale(HV)	52.6	35.4	12.0	74.0	4.6	1.0	0.2	20.2
Taiheiyo(TC)	43.2	45.8	11.0	74.5	6.0	1.3	0.4	18.0
Decker #1(DK)	50.6	43.4	6.0	75.2	5.0	1.3	0.4	18.5
Illinois #6(IL)	57.8	34.8	7.4	77.1	5.6	1.5	3.9	11.9
Wandoan(WD)	46.1	45.7	8.2	78.2	5.9	0.9	0.3	14.7
Datong(DC)	59.0	33.7	7.3	81.5	4.8	0.9	1.0	11.8
Liddel(LD)	57.4	34.5	8.1	83.4	5.5	2.2	0.6	8.3
Beatrice(BR)	76.5	18.4	5.1	89.8	4.7	1.0	0.7	3.8

表2.2 使用した溶剤の物性

Solvent (Abbre.)	Ultimate analysis(wt%)			Structural parameter	
	C	H	O	H/C	fa
Tetralin(Tet.)	90.91	9.09	0	1.20	0.60
Phenol(Ph)	76.60	6.38	17.02	1.00	
1-Methylnaphthalene(1-Me)	92.96	7.04	0	0.91	0.91
CL ¹⁾	86.62	4.90	3.88	1.18	0.61
OIL ²⁾	73.90	4.90	13.80	0.79	0.92

1)CL: Coal liquids from liquefaction of Morwell (430°C, 15MPa)

2)OIL: Tar derived from flash pyrolysis of Great Greta
(Entrained bed, 700°C, 7 MPa)

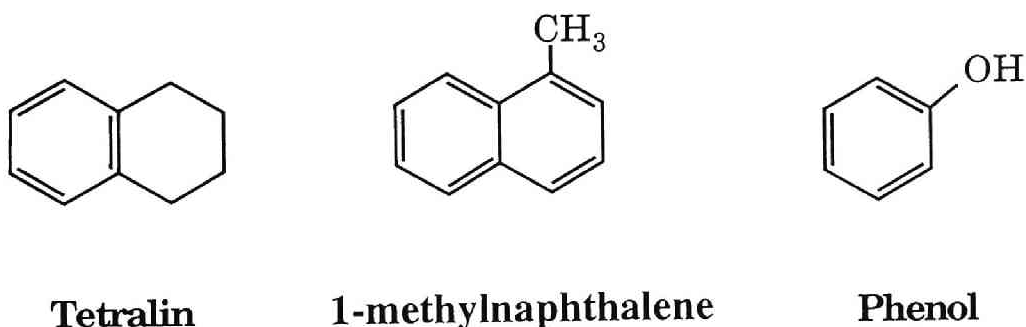


図2.1 使用した純溶剤の構造式

次に前章同様、溶剤膨潤炭の熱分解収率に及ぼす溶剤の熱分解の影響を調べるため、溶剤を含浸させたチャーを調製した。チャーは太平洋炭を1000°Cで迅速に熱分解したものを使用し、再度加熱しても分解しないことを確認した。溶剤による処理は原炭の場合と同様の方法で実施し含浸量は溶剤膨潤炭とほぼ同程度になるよう調整した。このように調製した試料から溶剤からの各熱分解生成物収率を求めた。

尚、各溶剤膨潤炭の膨潤率は容積法²⁾に従って測定した。

2.2.2 迅速熱分解

上述のように調製した各試料をキューリーポイントパイロライザー（日本分析工業（株）製 JHP-2S）を用いて、常圧のヘリウム雰囲気下で迅速熱分解した。実験装置及びその詳細は前章に記述したとおりである（図1.3 参照）。約 2 mg の試料を強磁性体のホイルに緊密に包み石英製の反応管（内径：4 mm）の中にセットする。これを高周波誘導によって、所定温度（590～920℃）まで 3000 K/s の昇温速度で迅速に加熱する。生成物中タールはホイルのすぐ下に充填したシリカウールで完全に捕集される。ガス状生成物は全量ガスクロマトグラフへ導入し、ポラパック Q カラムによって無機ガス（ H_2 , CO , CO_2 , H_2O ）及び炭化水素ガス（ CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , C_4H_{10} , C_5 化合物, C_6 化合物, ベンゼン, トルエン, キシレン）の定量を行った。また、チャー及びタールの各収率はそれぞれホイル及び石英反応管の重量変化から算出した。

2.2.3 各生成物収率の算出方法

第 1 章では、収率は溶剤膨潤炭からの各熱分解収率から溶剤単独の熱分解収率を差し引いた形で表現し、これを原炭と比較した。しかしこの方法では、溶剤からの水素移行を考える時、溶剤の脱水素量が引算で消去されるためメカニズムの考察がしづらい。そこで、本章では、溶剤膨潤炭の熱分解で得られる各生成物収率は 100 kg の無水無灰炭基準で表現した。この収率と原炭、溶剤それぞれ単独に熱分解した時に得られる収率の和を比較することで、溶剤膨潤が熱分解収率に及ぼす影響を評価した。

2. 3 結果と考察

2.3.1 溶剤の迅速熱分解

開発した新熱分解法は、迅速熱分解時に溶剤の分解で生成したラジカルの石炭熱分解フラグメントへの移行を意図しているため、各々の溶剤の熱分解特性を把握しておくことは重要である。図2.2 に溶剤を含浸した不活性チャーを764 °Cで迅速に熱分解した時の各生成物収率を示す。ただし、タール成分の分析ができなかったため、図中のタール収率は未反応溶剤の量も含んだ形で定義されている。分解率をいくら多く見積っても、このタール中の90wt%以上が未反応の溶剤であると考えられる。したがって、溶剤はほとんど分解せず、大部分は何等の変化も受けずに蒸発する。

炭化水素ガス ($C_1 \sim C_6$ 化合物, ベンゼン, トルエン, キシレン) の収率は、C L と 1-Me を除いて小さかった。1-Me からの炭化水素ガス収率が大きいことは、1-Me の C-H 結合の解裂がこの温度付近で起こるという Run-Ling ら³⁾, Grabaer ら⁴⁾ の報告と一致する。また、C L は石炭液化油で多量のアルキル芳香族を含んでいるため、764 °C 付近ではアルキル側鎖の分解による $H \cdot$ や $CH_3 \cdot$ ラジカルの生成が活発になり、炭化水素ガス収率が大きくなったと考えられる。

テトラリンの水素収率が大きいのは、熱分解生成物中にナフタレンが含まれていることから判断して、主としてテトラリンの水素化環の脱水素によると考えられる。また表2.2 の f 値から見て、C L の場合も同様の脱水素反応機構で多量の水素を放出しているものと考えられる。一方、フェノール及び O I L はほとんど水素を生成しなかった。これは、フェノールの $-OH$ 基の分解が容易ではないこと、O I L の f (表2.2) から考えて、O I L はほとんど芳香族で構成されており、脱水素能の大きな部分水素化芳香族が非常に少ないことに起因すると考えられる。 H_2O 収率は、当然のことながらテトラリンと 1-Me からの生成はなく、フェノールからの生成が非常に多かった。また、 CO , CO_2 は C L, P h でのみ生成したが、その収率は H_2O に比べ小さかった。

2.3.2 熱分解収率に及ぼす溶剤種の影響

前章で示したように、MW 及び T C 炭をテトラリンで膨潤し熱分解した時、高温域で特徴的な違いがあった。T C 膨潤炭の場合は、764 °C でタール収率は最大

TVM : 全揮発分

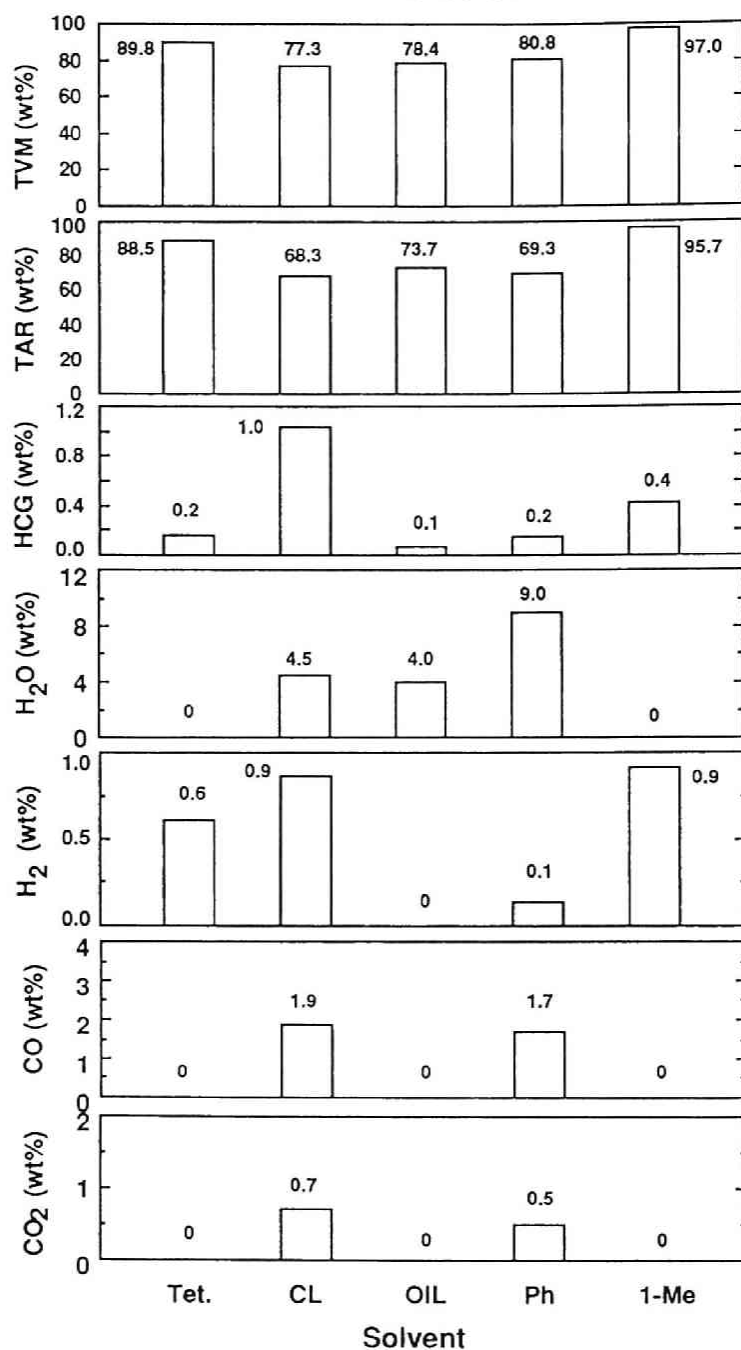


図2.2 各溶剤を含浸した不活性チャーの迅速熱分解結果 (764 °C)

値をとり、それ以上の熱分解温度みなるとタール収率の減少が認められた。一方、MW膨潤炭から得られるタール収率は熱分解温度の上昇につれて単調に増加し、920℃では、原炭からのタール収率の約2.3倍に達した。このことは、石炭と溶剤の相互作用が石炭－溶剤の組み合わせによって大きく異なることを示している。そこで、以下に石炭－溶剤の組み合わせが溶剤膨潤炭の迅速熱分解に及ぼす影響について検討した。

図2.3a, 2.3b に5種類の溶剤それぞれで膨潤したMW炭を764℃で迅速熱分解した時の生成物収率を示す。各収率は100 kgの無水無灰炭基準で表現してある。黒塗りのバーは溶剤膨潤炭を熱分解して得られる収率，白ぬきのバーは原炭を熱分解して得られる収率，網掛けしたバーは溶剤を単独で熱分解した時に得られる収率を表す。ここで、原炭の収率（白ぬきのバー），溶剤単独の収率（網掛けしたバー）の和と溶剤膨潤炭の収率（黒塗りのバー）を比較することで、溶剤膨潤の効果は評価できる。すなわち、両者の差は迅速熱分解時に石炭と溶剤の間に何等かの相互作用があることを示す。たとえば、テトラリンを用いた場合のタール収率を見ると、膨潤炭（黒塗り）の収率が80.5 kg/100kg-coalであるのに対し、原炭のみの収率（白ぬき）は19.6 kg/100kg-coal，テトラリンのみの収率（網掛け）は42.7 kg/100kg-coalである。ここで膨潤炭のタール収率（80.5kg/100kg-coal）は原炭及び溶剤単独の収率の和（19.6+42.7 = 62.3kg/100kg-coal）より18.2 kg/100kg-coal増加しており、テトラリン膨潤することで熱分解反応が変化していることを示している。また溶剤の影響を同一の基準で調べるため、全ての溶剤膨潤炭でその溶剤含浸量は0.67kg/kg-coal一定に調製した。膨潤率はMW-Phを除いて約1.3でほぼ同じ値であった。MW-Phで膨潤率が大きかったのはフェノールと石炭の官能基の間の相互作用が強いためであると考えられる。

まず、全ての溶剤膨潤炭でCO，CO₂収率は、原炭の熱分解による収率とほとんど等しかった。このことは、CO，CO₂を生成する反応は溶剤膨潤の影響を受けないことを示している。

MW-Tet. 膨潤炭では、全揮発分収率，タール収率が大きく増加している。この増加はチャー，水素，H₂O収率の減少と補償している。MW-CL 膨潤炭についても同様の結果が得られた。また、水素収率はほとんど減少していないもののMW-

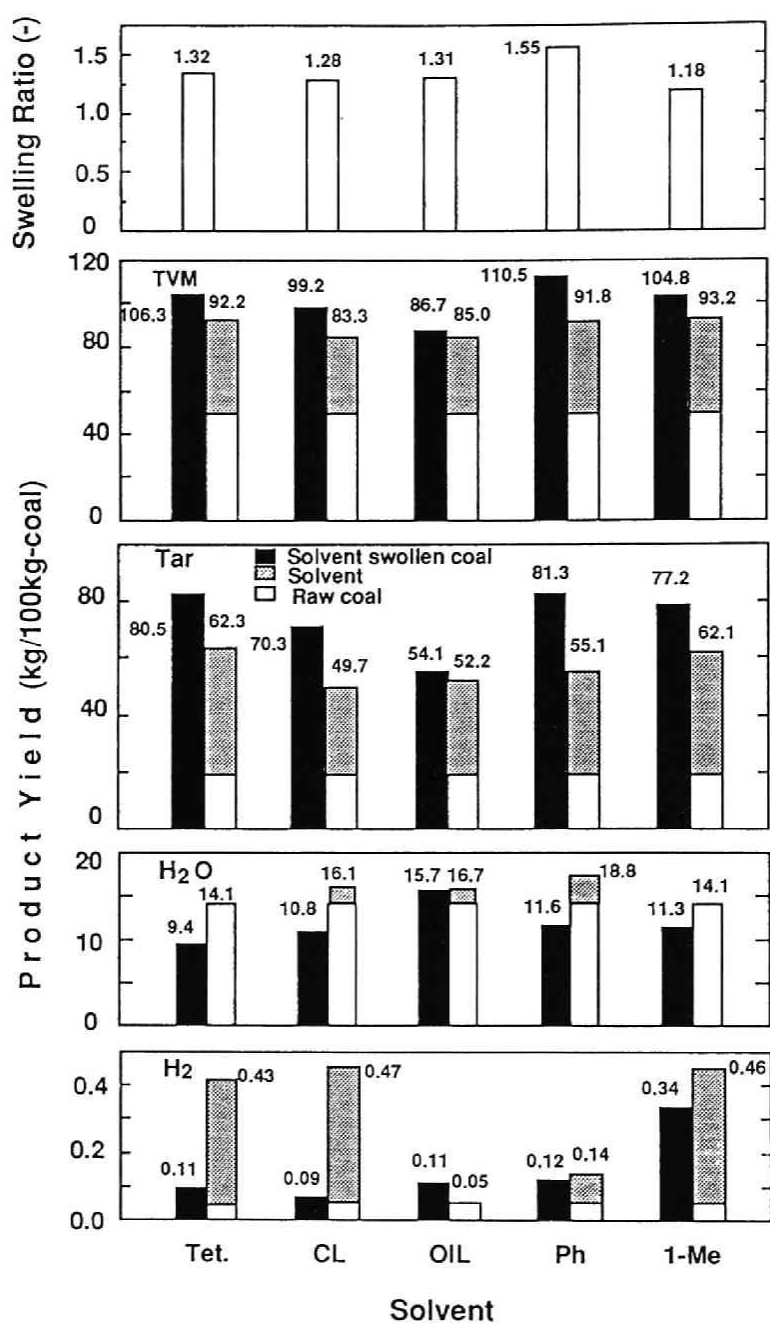


図2.3a 各溶剤で膨潤したMW炭を764℃で迅速熱分解した時の生成物収率
 <全揮発分(TVM), タール, H₂O, H₂>

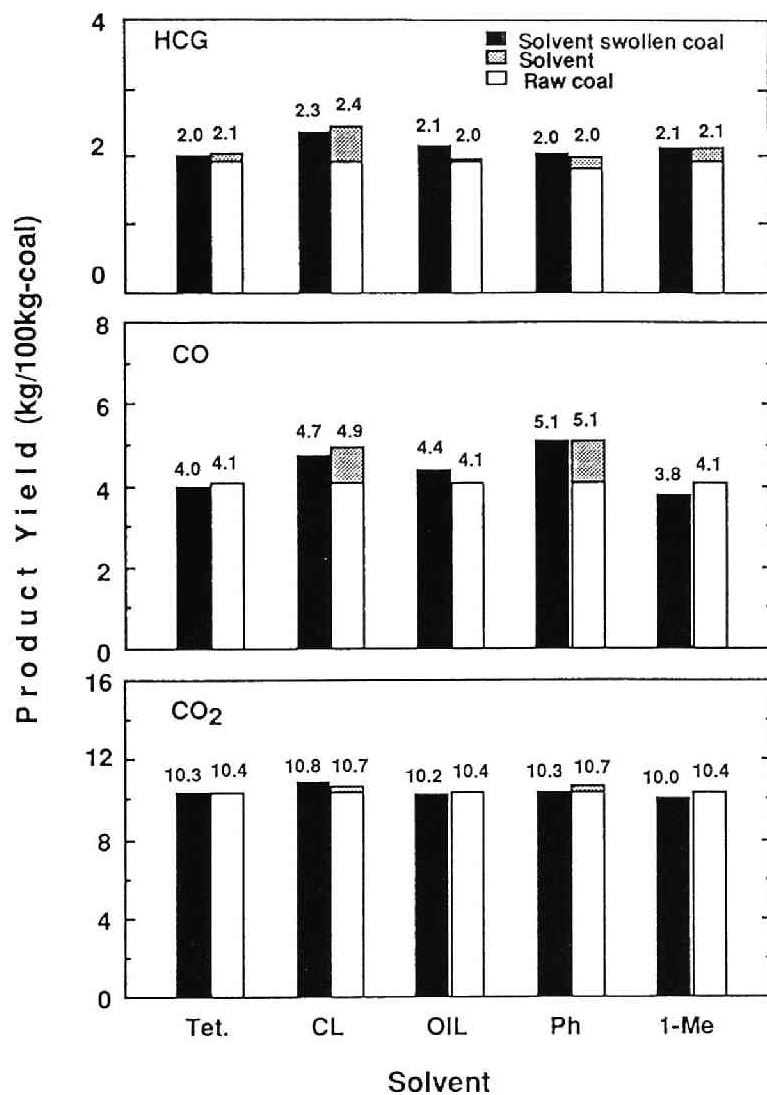


図2.3b 各溶剤で膨潤したMW炭を764℃で迅速熱分解した時の生成物収率
 <炭化水素ガス, CO, CO₂>

1-Me膨潤炭についても類似の結果が得られた。

一方、MW-OIL膨潤炭の場合、その膨潤率は他の膨潤炭とほぼ同じであるにもかかわらず、熱分解収率は原炭、OIL単独の熱分解収率の和とほとんど変わらなかった。これは、図2.2 に示したようにOILからの水素生成量が少ないためであると考えられる。このことは、新熱分解法において石炭の膨潤は必要条件ではあるが、十分条件ではないことを示している。すなわち、溶剤は熱分解時に反応性に富んだラジカルを放出することも重要な要素であることが判る。

次に、フェノールで膨潤したMW-Ph は他の溶剤膨潤炭に比べ、その全揮発分収率、タール収率が最も大きかった。特にタール収率の増加は24kg/100kg-coal以上に達している。しかしながら、MW-Ph では他と異なり、水素収率が原炭とほとんど変わらない。タール収率の増加はチャー収率、 H_2O 収率の減少で補償されている。すなわち、MW-Ph 膨潤炭では、 H_2O の生成に関係するラジカルの移行が大きく変化し、全揮発分収率、タール収率の増加に寄与しているものと推察される。炭化水素ガス収率及び組成は全ての条件で、原炭と殆ど同一であった。

以上、溶剤種が溶剤膨潤炭の迅速熱分解に及ぼす影響を検討した結果、テトラリン、CL及びフェノールが全揮発分収率、タール収率の増加に効果的な溶剤であることが判った。溶剤の効果はチャー、水素、 H_2O 収率を減少させるところにあり、これがタール収率の増加をもたらしており、CO、 CO_2 及び炭化水素ガス収率には変化がない。

2.3.3 熱分解収率に及ぼす炭種の影響

次に、炭種の影響を調べるため、テトラリンで膨潤した10種類の膨潤炭を764℃で迅速に熱分解した。図2.4a, 2.4b に膨潤率、熱分解生成物収率を示す。収率は図2.3a, 2.3b と同様に原炭（白ぬき）及びテトラリン（網掛け）をそれぞれ単独で熱分解した時の収率の和とテトラリン膨潤炭を熱分解した時の収率（黒ぬり）を比較した。溶剤膨潤炭の調製時には同一の割合で石炭と溶剤を混合したが、調製後のテトラリン含浸量は石炭間でわずかに異なった。これは、テトラリン膨潤炭を室温で保管中に若干のテトラリンが蒸発したことによる。

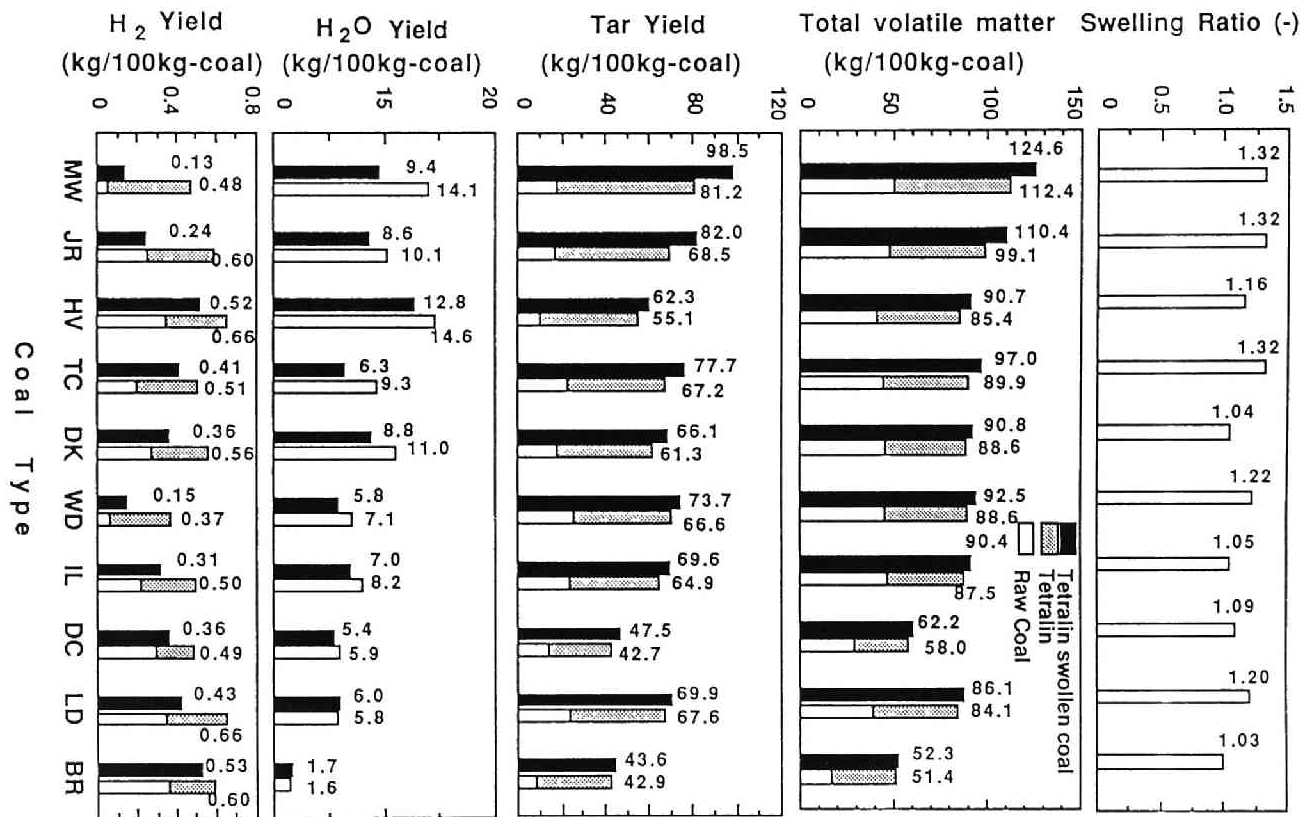


図2.4a テトラリンで膨潤した10種類の膨潤炭の膨潤率とその熱分解収率
(全揮発分, タール, H₂O, H₂)

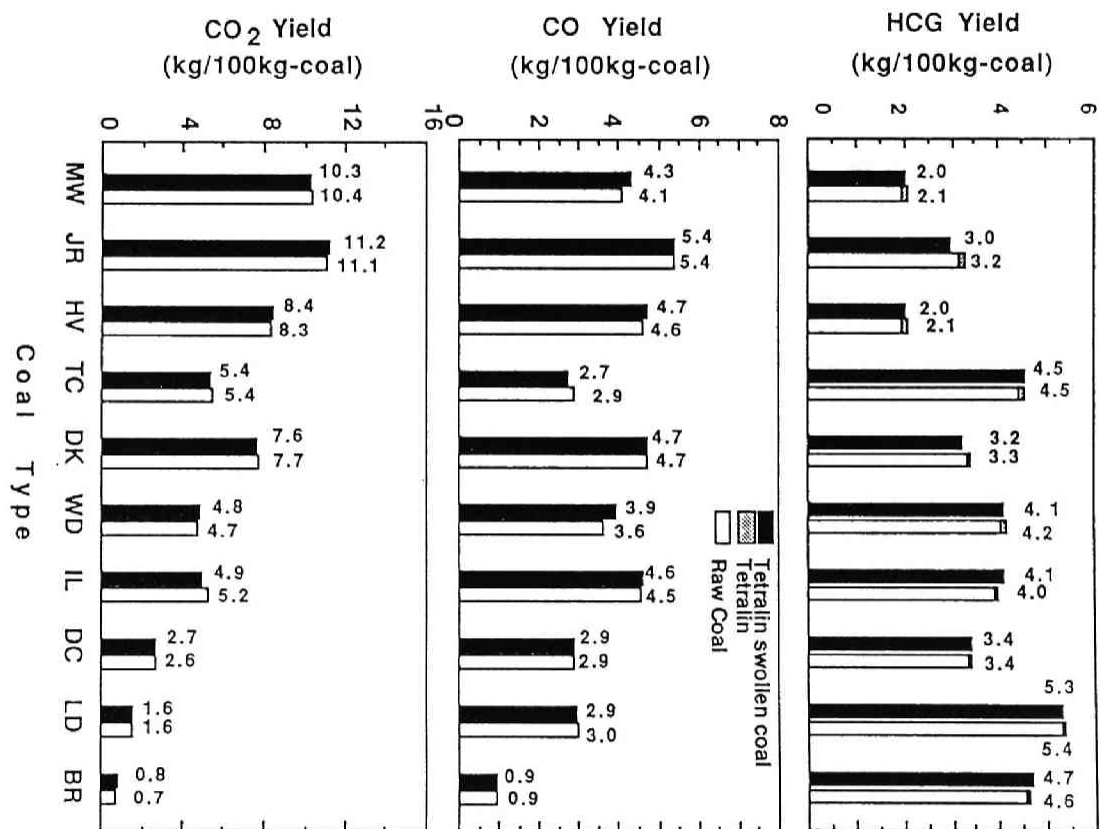


図2.4b テトラリンで膨潤した10種類の膨潤炭の膨潤率とその熱分解収率
(炭化水素ガス, CO, CO₂)

溶剤膨潤の効果の程度は石炭によって異なるが、全てのテトラリン膨潤炭の収率は原炭、溶剤それぞれの収率の和と比較して同様の傾向を示した。すなわち、全揮発分収率、タール収率は溶剤膨潤によって増加し、水素、水収率は減少した。一方、 CO 、 CO_2 、炭化水素ガス収率はほとんど変化なかった。このように、提出した溶剤膨潤－迅速熱分解法は、幅広い炭種で効果があること、特に褐炭において溶剤膨潤の効果が顕著であることが示され、本法の有効性が確認された。しかしながら、図より溶剤膨潤の効果は膨潤率で支配されるといった単純なものではないことは明らかであり、石炭のミクロ孔内で起こる熱分解ラジカルと溶剤の相互作用、膨潤による熱分解反応そのものの変化等をふまえて議論する必要がある。

2.3.4 溶剤膨潤炭の迅速熱分解におけるラジカル移行メカニズムの推定

炭化水素ガス収率及びその組成には溶剤膨潤の影響がほとんどなかったことから、溶剤膨潤の正味の効果は、チャー、水素、水収率の減少によってもたらされるタール収率の増加にある。この結果はタール収率の増加が少なくとも次に示す2つのラジカル移行メカニズムによってもたらされることを示している。

①溶剤から生成した水素ラジカルが石炭熱分解フラグメントに供与され、タール収率が増加。

溶剤から生成される他の $\text{CH}_3\cdot$ 等のラジカルは本実験範囲ではタール収率の増加に使われていない。

②原炭の熱分解時に水を生成するラジカルが溶剤膨潤炭の熱分解時にはタール収率の増加に使われる。

すなわち、水素と水の収率の変化がキーポイントになると考えられるので、以下に水素、水収率に焦点をあてて溶剤膨潤炭の迅速熱分解機構を考察する。

(a) 水素収率の変化

図2.3aの水素収率に示すように、MW-Tet., MW-CLの場合、溶剤から生成する水

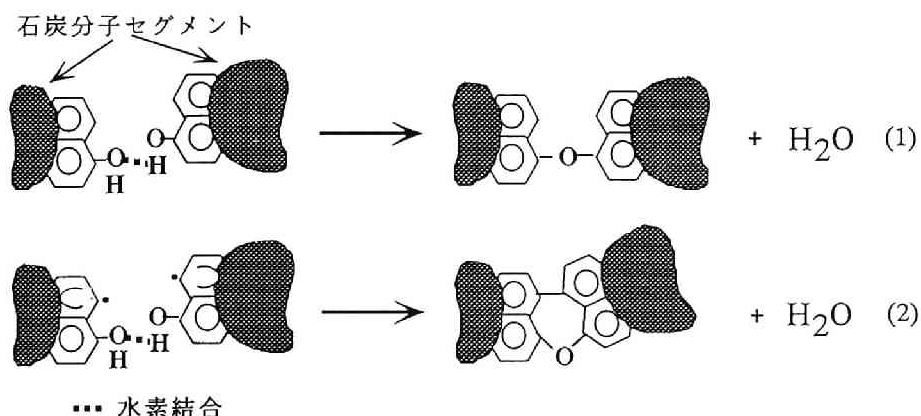
素ラジカルはほとんど全てタールの増加に使われているが、MW-OIL及びMW-1-Meの場合はその一部が使われているだけである。図2.2 に示すように、1-Meは764℃でテトラリンとほぼ同等の水素を放出するにも拘らず、MW-1-Me では水素収率の減少、タール収率の増加がMW-Tet. に比較して小さい。この結果は、水素ラジカルが有効に使われるには溶剤から生成される水素ラジカルの量だけでなく、その生成される速度が非常に重要であることを示している。すなわち、テトラリンと石炭液化油（CL）は部分芳香族もしくはそれを多量に含んでいるため、熱分解初期（400～500℃）から脱水素が起こる。これが、タールフラグメントを安定化していると考えられる。これに対し、1-Meはメチル基のC-H 結合の解裂によりHラジカルを放出するが、その解離エネルギー（349 kJ/mol）が大きいことから水素ラジカル生成時期はテトラリンよりも遅く、速度も小さいためタールフラグメントの安定化に水素ラジカルが利用されないものと考えられる。

次に、図2.4aにおいてMW, JR, DK, LDのテトラリン膨潤炭では、明らかに水素ラジカルがタール収率の増加に有効に使われていることを示している。しかしながら、その他の膨潤炭ではそれほど効果的に水素ラジカルが使われていない。水素ラジカルの利用の程度は単に石炭化度や膨潤率からだけでは説明できない。これらの性質に加えて、石炭熱分解フラグメントの反応性、石炭-溶剤間の相互作用などの多くの因子によって支配されている。しかし、これらの因子を分離してそれぞれの効果を調べることは不可能なので、ここではそれらの効果を含めて石炭のラジカル受容能とかラジカル引き抜き能という言葉で表現する。

(b) 水収率の変化

図2.3aに示すように、5種類の溶剤によって膨潤したMW炭から得られた水収率はMW-OILを除いて大きく減少している。テトラリン及び1-Meは水を生成しないので、MW-Tet., MW-1-Me膨潤炭でみられるH₂O 収率の減少は溶剤が存在しない時にはH₂O として安定化するラジカルが関与した反応の変化に起因する。同様に、図2.4aの数種類のテトラリン膨潤炭（JR,HV,TC,DK,WD,IL）の迅速熱分解によるH₂O 収率も原炭に較べ大きく減少している。以上の事実から、溶剤膨潤は原炭（溶剤がない場合）ではH₂O を生成していた初期熱分解反応を変化させ、それがタール収率の増加をもたらしている推測される。

ところで、低品位炭では式(1)，(2)の左辺に示すような石炭分子セグメント間にかなりの水素結合を形成している^{7)~9)}。この水素結合は500℃程度で容易に切断されて、主として式(1)，(2)に示すようなフェノール性水酸基の縮合反応によってH₂Oを生成する^{5)，6)}。



膨潤炭の水収率が大きく減少するという実験事実を考えると、溶剤存在下、言い換えれば溶剤膨潤時には式(1)，式(2)の反応が抑制されていると推測される。このことは、Solomonらも架橋形成反応が溶剤の存在によって抑制されると報告している¹⁰⁾。

それでは、どのようにして溶剤膨潤時、式(1)，(2)の脱水縮合反応が抑制されるかが問題となる。第1章でも述べたように、太平洋炭をテトラリンで膨潤し、真空乾燥した後も膨潤した状態の不可逆炭のマイクロ容積分布の比較から（第1章，図1.5）、膨潤によってテトラリンの分子サイズ相当のマイクロ孔が広がっていることが明らかになっている。また、太平洋炭及びそのテトラリン膨潤不可逆炭の水素結合の状態をFTIRを用いて比較した結果、図2.5（前出：第1章，図1.6）に示すように、膨潤不可逆炭の水素結合の伸縮振動は原炭に比べ高波長側（freeのOH基側）へシフトしており、膨潤によって水素結合がかなり切断されていることが判る。

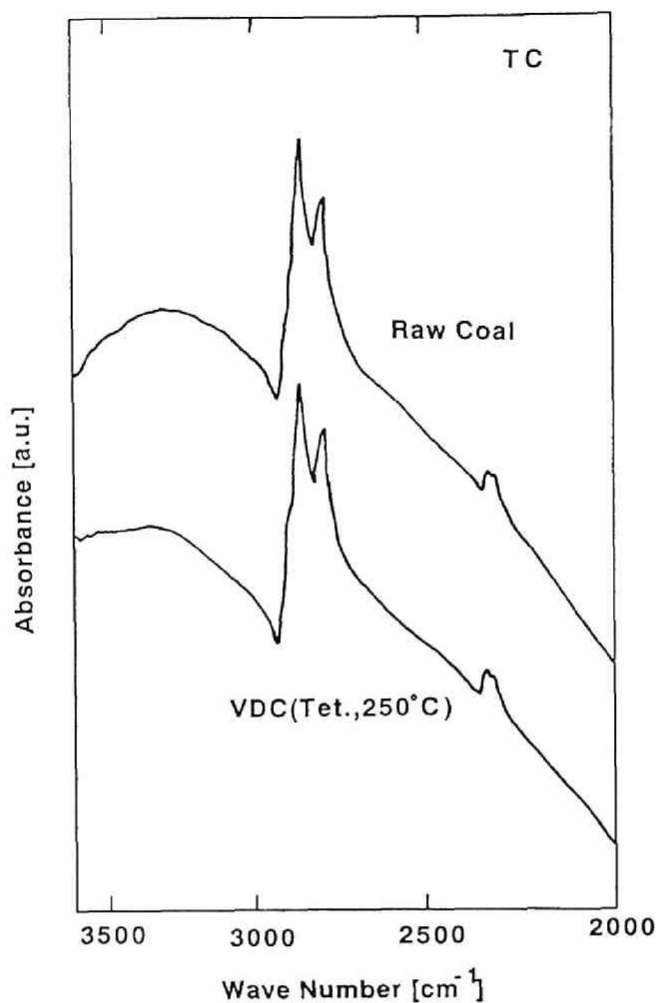
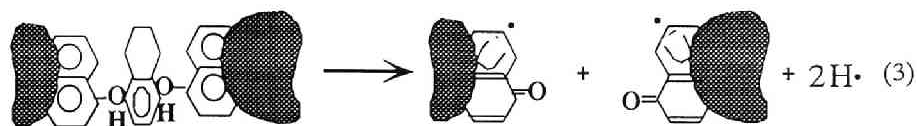


図2.5 太平洋炭のテトラリン不可逆膨潤に伴う水素結合の変化

これらの結果から膨潤炭においては、その割合は判らないが式(3)の左辺に示したように、水素結合の一部が溶剤膨潤によって切断され、freeの-OH基を形成したり^{8), 9)}、溶剤と新たな水素結合を形成していると考えられる。これらの変化は式(3)に示すような石炭分子セグメントの熱分解特性を大きく変化させ、分解したとき別のラジカル移行反応を引き起こすものと考えられる^{6), 11), 12)}。

この効果が H_2O 収率の減少、タール収率の増加という形で現れる。



すなわち、式(3)の反応で生成された $\text{H}\cdot$ ラジカルは分子内水素移動によってタール前駆体を安定化するのに使われると考えられる。

このメカニズムに依れば、原炭では水生成で消費された酸素が水以外の生成物に移動していることになる。そこで、この点を確認するため含酸素生成物の膨潤による変化を検討した。本章で扱っているキューリーポイントパイロライザー(CPP)では試料量が少なくタールの質的な定量が困難であるため、テトラリン膨潤炭を気流層型連続装置で実施した時の生成物収率から考察を行った。CPPの結果も併せてOが関与する各生成物収率を図2.6に示す。この連続装置による実験及びその結果は第5章で詳細に述べているので、ここでは含酸素生成物の変化だけに着目する。図左段は気流層の実験結果で右段がCPPの結果である。また、○印が膨潤炭の結果、△印が原炭及び溶剤それぞれ単独の熱分解収率を足したものである。すなわち、○印と△印の差が膨潤の効果を示す。全揮発分収率、水収率は気流層、CPPともほとんど同等の溶剤膨潤の効果が認められる。一方、タール収率は気流層の高温域で減少し、CPPほどの溶剤膨潤による増加は認められない。これは、二次的気相反応によりタールが分解していることを示している。気流層で最も特徴的なことは、膨潤炭のCO収率が原炭のそれに較べ増加している点である。CPPでは両者に差がないこと、気流層ではタールの分解が起きていることから判断して、膨潤によって抑制された水の酸素は、タール中に存在し、これが高温域でCOとして生成していると考えられる。このことは式(3)のメカニズムの妥当性を示している。

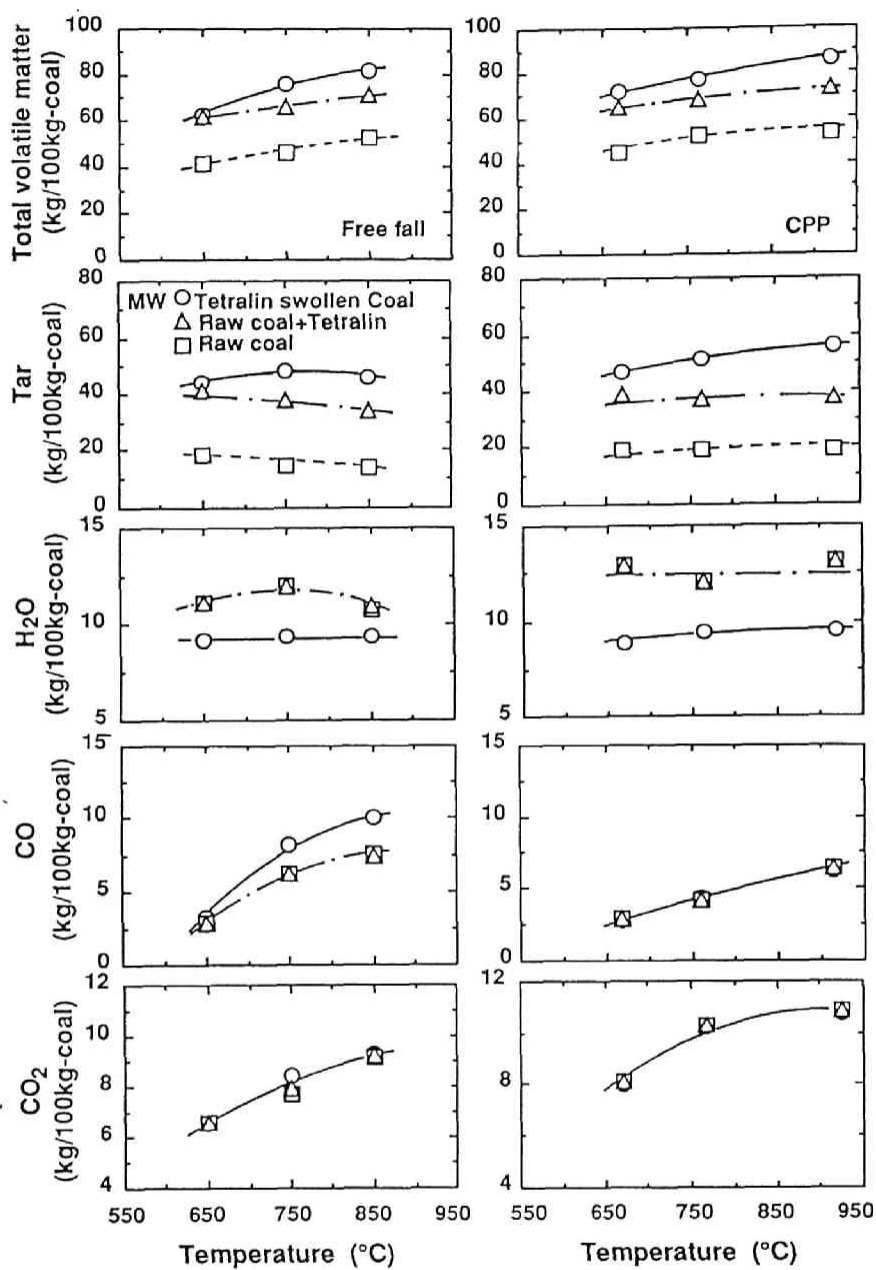


図2.6 バッチ式及び連続式装置においてテトラリン膨潤が熱分解収率に及ぼす影響の比較

以上の考察から、石炭の膨潤は、まず溶剤から石炭への効率的な水素移行をもたらすことがわかった。これは、溶剤と石炭中のOH基との緊密な接触によって実現する（メカニズム①）。石炭の溶剤による膨潤は同時に一部の水素結合を切断し、反応(1)、(2)に示す架橋反応を抑制する。この結果、石炭熱分解フラグメントの安定化に寄与する別のラジカル移行反応が起こる（メカニズム②）。ここで、メカニズム①は溶剤の水素供与能と石炭の水素受容能に支配される。一方、メカニズム②は切断した水素結合の数と深く関係していると考えられる。

2.3.5 水素ラジカル移行量の定量的評価

それでは次に、溶剤が存在することによって迅速熱分解時に移行するラジカルの量を評価する。数種類の石炭に関してこのラジカル移行量を正確に評価することで、石炭のラジカル受容能についてのより明解な知見を得ることができる。

溶剤膨潤炭の迅速熱分解における溶剤の正味の効果は、溶剤から石炭熱分解フラグメントへのH・ラジカルの移行（メカニズム①）とメカニズム②に基づく水生成及び架橋形成反応の抑制によるタールの増加であった。これより、原炭と溶剤をそれぞれ単独で熱分解したときの水素収率の和から溶剤膨潤炭を熱分解したときの水素収率を差し引いたものが、メカニズム①に従って起こるH・ラジカル移行量（ $R_H(H_2)$ ）の2倍に等しいことになる。一方、メカニズム②に従って移行するラジカル種を同定することは困難であるが、ここでは、反応(3)を主反応と仮定してメカニズム②に従って移行するラジカル量（ $R_H(H_2O)$ ）を算出した。すなわち、原炭と溶剤をそれぞれ単独で熱分解したときの H_2O 収率の和から溶剤膨潤炭を熱分解したときの H_2O 収率を差し引いたものが、反応(3)に示すように $R_{H,2}$ の2倍に等しいことになる。このようにして、各メカニズムに基づくラジカル移行量 $R_H(H_2)$ 、 $R_H(H_2O)$ をそれぞれ水素、 H_2O 収率から算出した。

図2.7 に図2.4aから計算した $R_H(H_2)$ 、 $R_H(H_2O)$ の値を石炭化度（C%）に対してプロットした。いずれのラジカル移行量もC%の増加とともに減少する傾向がある。低品位炭ではメカニズム②によるラジカル移行がメカニズム①によるそれより支配的であるのに対し、高品位炭ではメカニズム②によるラジカル移行は無

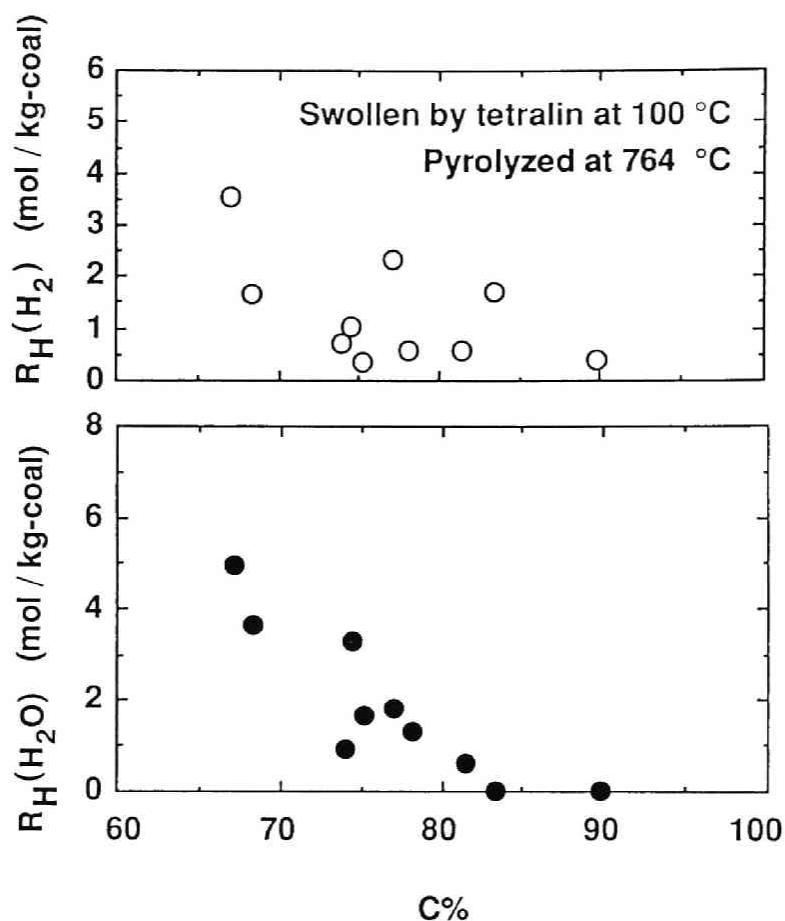


図2.7 ラジカル移行量とC%との関係

上部：メカニズム①によるラジカル移行

下部：メカニズム②によるラジカル移行

視小である。これから推測して膨潤率がラジカル移行量に大きく関与していると考え、 $R_H(H_2)$ 、 $R_H(H_2O)$ を膨潤率に対してプロットしたが、良好な相関は得られなかった。メカニズム②は石炭中の-OH基の量と緊密な関係がある。つまり、 $R_H(H_2O)$ はメカニズム②によって抑制される架橋形成反応の数に対応していると

考えられる。

そこで、図2.8 に示すように、 $R_H(H_2O)$ を石炭の酸素・炭素原子比 (O/C) に対してプロットした。 $R_H(H_2O)$ は O/C が0.1 以上で O/C に比例して増加している。図より、この領域での $R_H(H_2O)$ の値は石炭中の $-OH$ 基の $1/3 \sim 1/2$ と評価される。一方、 O/C が0.1 以下の $-OH$ 基がほとんど存在しない石炭では、 $R_H(H_2O)$ が0 となり、 $-OH$ 基の数とよく対応している。このように、メカニズム②によって移行する水素ラジカル量は石炭中の $-OH$ 基の量を反映した O/C によって良好に相関されることが明らかになった。この結果はメカニズム②に関する上述の議論が妥当であることを示している。

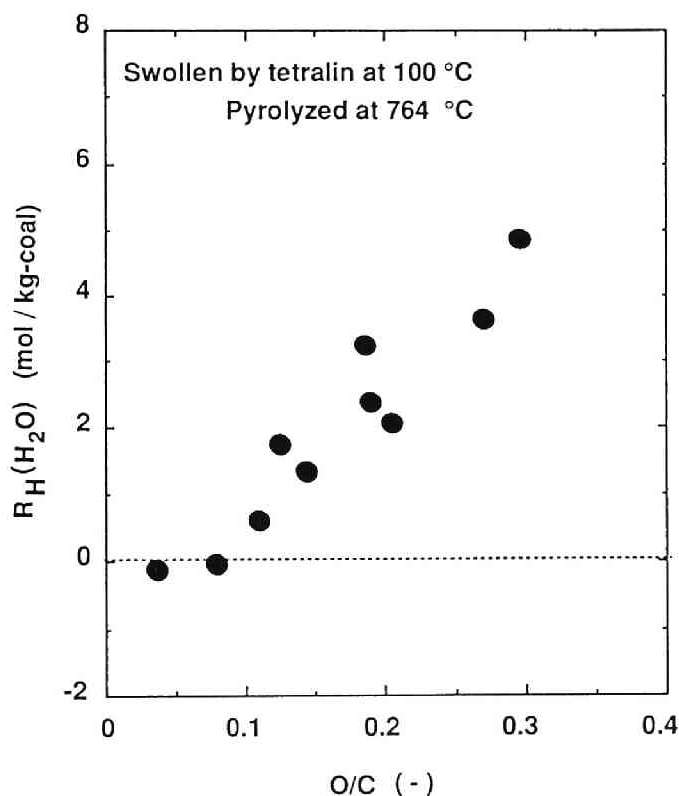


図2.8 メカニズム②によるラジカル移行量、 $R_H(H_2O)$ と石炭の O/C の関係

タール収率の増加が上記2つのメカニズムでもたらされるならば、全ての石炭と溶剤の組み合わせで溶剤膨潤によるタール収率の増加量と $R_H(H_2)$, $R_H(H_2O)$ の和の間に何等かの関係があると考えられる。そこで、図2.9 にタール収率の増加量を $R_H(H_2)$, $R_H(H_2O)$ の和に対してプロットした。両者には炭種、溶剤種、熱分解条件にかかわらず良好な相関があり、2つのメカニズムの妥当性が示された。

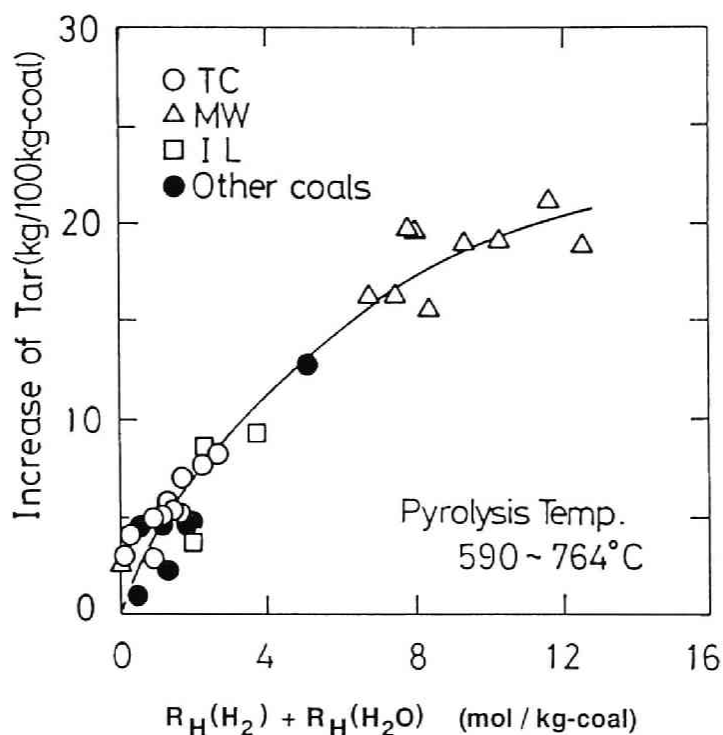


図2.9 膨潤によるタール収率の増加量とラジカル移行量 $R_H(H_2)$, $R_H(H_2O)$ の和の関係

2. 4 結論

タール収率を大幅に増加させることを目的に開発した溶剤膨潤－迅速熱分解法の有用性とそのメカニズムを明らかにするため、数種類の石炭－溶剤の組み合わせで処理した溶剤膨潤炭を迅速熱分解した。その結果、以下のことが明らかになった。

1. テトラリンに加えて石炭液化油、フェノールも石炭転化率、タール収率の飛躍的な増加に効果的であることが判った。また、この熱分解法は高品位炭よりも低品位炭に適用した方がその効果を十二分に引き出せることも判明した。
2. 溶剤膨潤炭の迅速熱分解でもたらされるタール収率の増加は、水素、 H_2O ，チャー収率の減少で補償されており、次の2つのラジカル移行メカニズムによって増加することが明らかになった。

メカニズム①：溶剤から石炭への水素ラジカルの移行

メカニズム②：膨潤でフェノール性水酸基の縮合・架橋形成反応が抑制されることによって起こる水素ラジカルの分子内移動

3. 両メカニズムによって移行するラジカル量を、それぞれ水素収率及び H_2O 収率から算出，検討した結果、メカニズム②によるラジカル移行量は石炭のO/Cで良好に相関され、メカニズム②が水素結合等でつながった－OH基の数と深い関係があることが明らかになった。

【参考文献】

- 1) Miura, K. , Mae, K. , Asaoka, S. , Yoshimura, T. , and Hashimoto, K. ,
Energy & Fuels, 5, 340(1991).
- 2) Green, T.K. , Kovac, J. , and Larsen, J.W. , Fuel, 63, 935(1984).
- 3) Run-Ling, R. , Itoh, H. , Makabe, M. , and Ouchi, K. ,
Fuel, 66, 643(1987).
- 4) Grabaer, W-D and Huttinger, K.I. , Fuel, 61, 505(1982).
- 5) Gavalas, G.R. , Coal Pyrolysis; Elsevier: New York, 1982; chapter 1,
pp.34-38.
- 6) Pautsma, M.L. and Dyer, C.W. , J. Org. Chem. , 47, 3367(1981).
- 7) Painter, P.C. , Sobkowiak, M. , and Youtcheff, J. , Fuel, 66,
973(1987).
- 8) Larsen, J.W. , Green, T.K. , and Kovac, J. , J. Org. Chem. , 50,
4729(1985).
- 9) Larsen, J.W. and Shawver, S. , Energy & Fuels, 4, 74(1990).
- 10) Solomon, P.R. , Serio, M.A. , Despade, G.V. , and Kroo, E. ,
Energy & Fuels, 4, 42(1990).
- 11) Klein, M.T. and Virk, P.S. , Priprints Div. Fuel Chem. ;
American Chemical Society, 25, 180(1980).
- 12) Macmillen, D.F. , Ogier, W.C. , and Ross, D.S. , Priprints Div. Fuel
Chem. ; American Chemical Society, 26, 181(1981).

第3章 石炭ならびに溶剤膨潤炭の 高压迅速水素化熱分解時の 水素移行量の測定と水素移 行機構の検討

3. 1 緒言

石炭は元来水素含有量が少ないため、有用化学物質を多量に得るには熱分解時に何らかの方法で外部から水素を供与する必要がある。最も一般的な方法は高压の水素中での熱分解（水素化熱分解）で、この熱分解方法に関しては、Anthonyら¹⁾、Gibbensら²⁾、Kaiserら³⁾、Wanzlら⁴⁾に代表される水素圧の影響に関する検討、Suubergら⁵⁾の粒径の影響に関する検討、Tylerら⁶⁾のガス流速の影響に関する検討等の操作条件の影響が古くから詳細に研究されている。また、Tylerら⁶⁾、Scottら⁷⁾の流動層の研究、Sugawaraら⁸⁾の気流層の研究等、連続装置を用いた実験も精力的に実施されている。しかしながら、迅速水素化熱分解では生成物分布を制御することはできるものの、転化率の向上はほとんど期待できない。

さらに、迅速水素化熱分解では水素ガスからの水素ラジカルの供与による石炭の初期熱分解反応の制御をねらっているにもかかわらず、過去の研究においては水素ラジカルの移行に関してほとんど触れておらず、わずかにIkuraら⁹⁾、海保ら¹⁰⁾の連続熱分解装置で非常に大まかに水素消費量を測定した例とMakinoら¹¹⁾の二次的気相反応におけるメタン生成速度と水素消費速度の関係に言及した例があるにすぎない。

一方、最近新しい試みとして、Calkinsら¹²⁾、Steinbergら¹³⁾の水素ガスの代わりにメタンガスを用いる熱分解、Cypresら¹⁴⁾のCO等のガスを用いた石炭の熱分解の研究も実施されている。しかしながら、これらの熱分解法でも水素化熱分解同様、転化率の増加はほとんど認められていない。Suubergら¹⁵⁾、Solomonら¹⁶⁾によって各生成物の生成速度が最大となる熱分解温度が明らかにされている

が、この結果から考えて、タール収率、転化率を増加させるには水素、メタン等のガスよりもっと迅速なラジカル供与速度をもった物質、言い換えるともっと低温でラジカルを生成する物質を共存させる必要があることを示している。

この考えに基づき、我々は、先に水素供与性溶剤で膨潤した石炭を迅速に熱分解する方法を提案し、液状物収率を飛躍的に増加させることに成功した^{17,18)}。この方法は、溶剤を石炭のミクロ構造内に閉じ込めて石炭内の水素結合を一部切断することによって、熱分解時の溶剤から石炭への水素移行の促進と、架橋形成反応の抑制を可能にしたもので、初期熱分解反応の制御に成功した一例と言える。このことは、水素ラジカルの供与速度を調整すれば生成物分布を制御できることを示唆しており、熱分解時に外部からの水素ラジカルがどのようにして、どの程度移行するかを把握することが重要となる。

そこで本研究では、まず褐炭の高圧迅速水素化熱分解時の気相からの水素移行量の測定を試み、水素移行量と圧力、温度等の操作因子との関係を明らかにした。次に、常圧の不活性ガス雰囲気中の熱分解で転化率の向上に効果のあった溶剤膨潤炭の迅速熱分解を高圧水素下で実施し、溶剤膨潤が水素共存下でどのような効果をもたらすかを詳細に検討した。さらに、溶剤膨潤炭の熱分解と水素化熱分解の比較を行い、水素ラジカルの移行という観点から石炭迅速熱分解の初期熱分解反応の制御の可能性について考察した。

3. 2 実験

3.2.1 試料

石炭は豪州褐炭のMorwell 炭(MW)を74 μ m以下に微粉碎したものを1昼夜110℃で乾燥したのち使用した。MW炭の物性を表 3.1に示す。溶剤膨潤処理には主として水素供与能の優れたテトラリンを用いた。

3.2.2 溶剤膨潤処理

溶剤膨潤処理はMW炭1gとテトラリン0.66g を高圧反応器に仕込みN₂で1MPaまで昇圧した後、反応器を砂流動層浴中に挿入し、100℃で1h保持して実施した。冷却後取り出した試料は室温では全く安定であった。すなわち、30℃一定のもと500cc/minの窒素ガス流通下、この試料の重量変化を熱天秤装置で測定したが、全く重量変化が認められず溶剤は石炭内に強く保持されていた。溶剤含浸量は、膨潤炭の一部を70℃で真空乾燥した時の重量変化から0.62kg/kg-coalと得られた。以後の全ての実験ではこの試料を少量ずつ用いたので、溶剤含浸量は一定とみなせる。

膨潤炭の熱分解時には溶剤も熱分解するので、その熱分解特性を調べるため、MW炭を1000℃以上の高温で熱分解して製造した不活性なチャーに同様の方法で溶剤を含浸させた試料も調製した。

表3.1 使用したMorwell炭の物性

	工業分析値(wt%)			元素分析値(wt%,daf)				
	FC	VM	ASH	C	H	N	S	O
Morwell(MW)	48.2	50.3	1.5	67.1	4.9	0.6	0.3	27.1

3.2.3 高圧迅速水素化熱分解

高圧迅速水素化熱分解装置の概略を図3.1に、反応器の詳細を図3.2に示す。反応器は、SUS304製の耐圧容器の中に石英製の反応管（外径12mm，内径6mm）を設置した2重管構造になっており、石英反応管の内外に同圧に保ったガスを流すことで10MPaの高圧でもガス流通下に実験できるよう工夫を凝らしてある。実験手順は次の通りである。2～3mgの石炭を包んだパイロホイル（Ni-Fe合金製）を石英反応管に仕込み、Heでパージ後、所定圧力（～50atm）まで加圧し、所定

量のHeを流しておく。次に、四方バルブ(1)を切換えて、予めホルダーのループ“A”に貯めておいた同圧の H_2 をHeで押しだして反応器に導き、試料が十分水素ガスにさらされたのち高周波コイルでパイロホイルを3000K/sの速度で昇温して熱分解を開始する。生成タールは反応管内を室温に近い温度で流れているHeで直ちに冷却されるので、反応器下部に充填した石英綿で完全に捕集される。生成ガスは未反応水素とともにガスホルダーに一旦捕集した後、ガスクロマトグラフ(TCD, FID)でポラパックQ及びモレキュラーシーブ5Aを分離カラムに用いて、無機ガス(H_2 , CO , CO_2 , H_2O)と $C_1 \sim C_6$ 鎖状炭化水素ガス(HCG)及びBTXを分析した。チャー収率は反応前後に試料重量をパイロホイルごと測定して算出した。なお、高周波加熱では熱分解時に石炭粒子だけが加熱されるので、気相での二次的分解反応の寄与はほとんど無視でき、初期熱分解の情報のみを得ることができる。

溶剤膨潤炭を熱分解する場合も同様の手順で実験を実施したが、この場合は熱

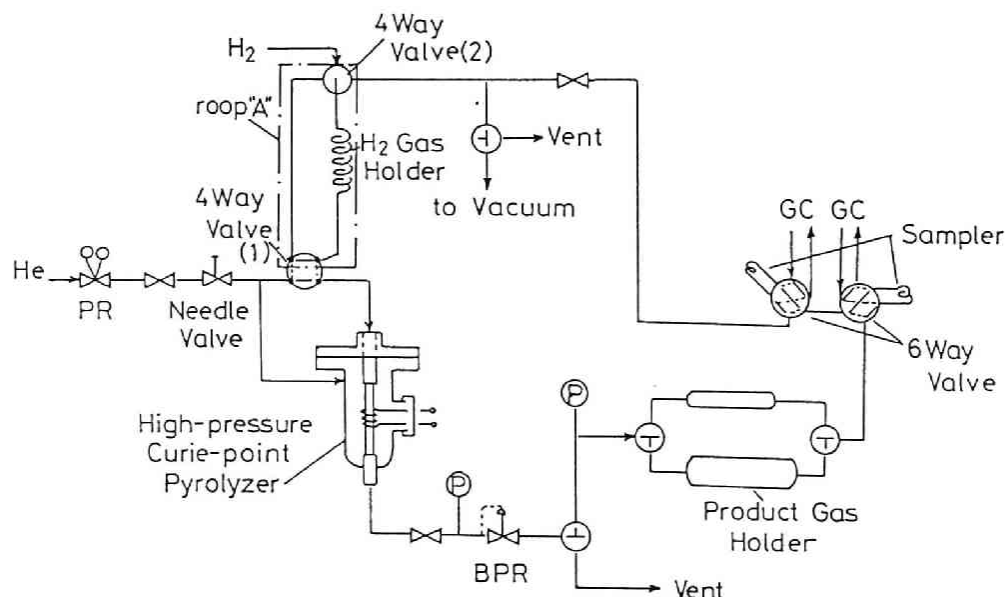


図3.1 高圧迅速水素化熱分解装置の概略図

分解時に溶剤と石炭が相互に影響し合う。その際の溶剤の効果を適切に評価するためには溶剤単独の熱分解挙動も明らかにする必要があるので、溶剤を含浸した不活性チャーの迅速水素化熱分解も同様に実施した。これらの実験は、試料量が2～5 mgと少ないので、同一実験を3～5回行ったが、各収率の標準偏差はチャー、タール、H₂O 収率で0.5 %以内、炭化水素ガス、BTX 収率で0.05%以内であり、試料量が少ないにも拘らず再現性の良いデータが得られた。

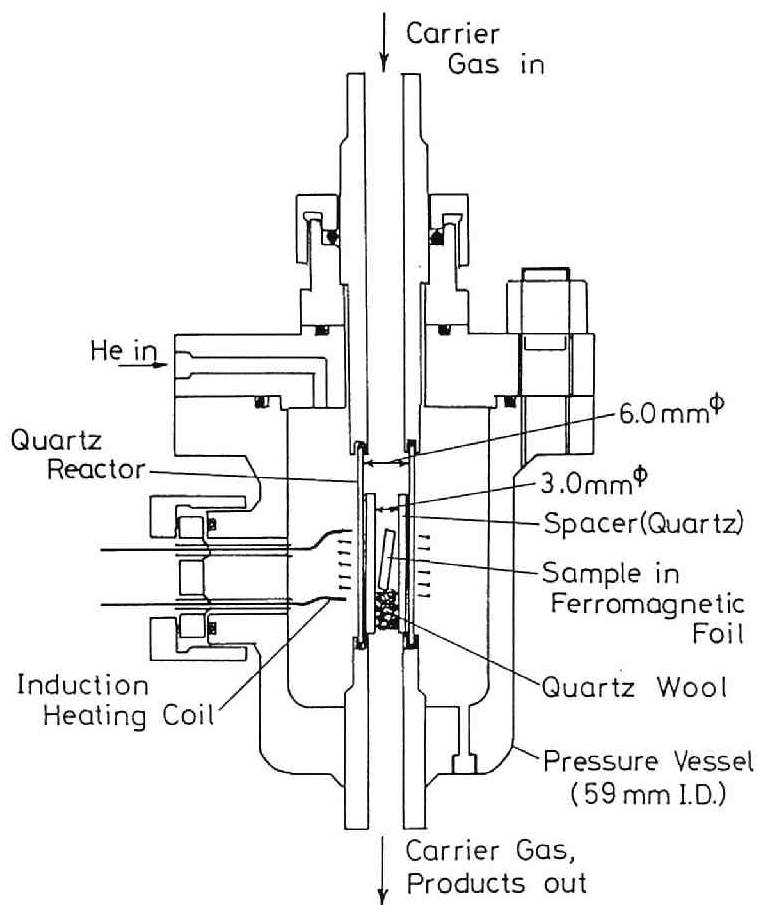


図3.2 高圧型キューリーポイントパイロライザーの詳細図

3.2.4 気相から石炭への水素移行量の測定

本実験では、気相水素の収支がとれるように石炭の水素化熱分解時のみ水素ガスを導入した。すなわち、図3.3 に示すスキームに従って水素を導入したが、その詳細は次の通りである。

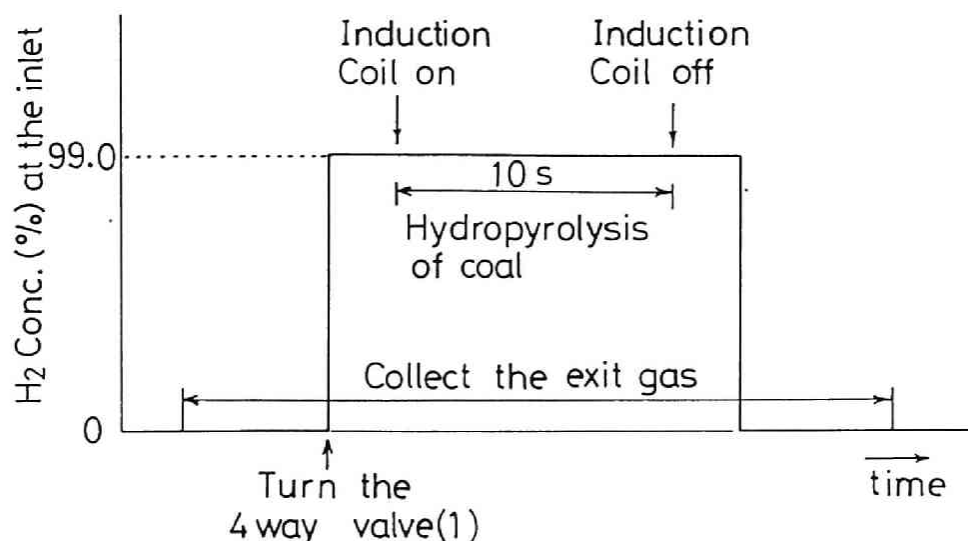


図3.3 水素移行量測定スキーム

- (1) 図3.1 に示す4方バルブ(2)を操作して1/8 inch susパイプ製の水素ガスホルダーのループ“A”を真空脱気後、トレーサーとして1%の窒素を混合した水素ガスを所定圧力まで導入する。この時、水素の反応器滞留時間が20秒となるように水素ガスホルダーの体積、すなわちsus製パイプの長さを調節した。
- (2) 4方バルブ(1)を切り替えて、HeガスでH₂ガスを押しだして反応器に導入する。
- (3) 試料が水素ガスで十分さらされた後(5秒後)、誘導加熱を開始し、10秒間

石炭をH₂ガス雰囲気中で迅速熱分解する。迅速熱分解終了後も試料はさらに5秒程度水素ガスにさらされる。

(4) ガス状生成物及び未反応水素は減圧後、全量ガスホルダーで捕集し、その一部をガスホルダーに直結されたサンプラーに採取しガスクロマトグラフで分析定量する。

3.2.5 各生成物収率及び水素移行量の表示

各生成物収率は無水無灰炭基準で表示した。ただし、溶剤膨潤炭の熱分解時には石炭と溶剤が相互に影響を及ぼし合うので、石炭由来の収率のみを分離することはできない。そこで、ここでは溶剤膨潤炭の熱分解の収率は2種類の方法を用いて表現した。

<第一の方法>

溶剤膨潤炭の熱分解による結果を無水無灰の石炭 100kg基準でそのまま表したものである。この収率と、石炭、溶剤をそれぞれ単独で熱分解した時の収率の和を比較すると溶剤膨潤の効果考察できる。後に示す図3.6a,3.6b ではこの収率を用いて溶剤膨潤の効果議論する。

<第二の方法>

溶剤の熱分解収率が溶剤単独の場合と膨潤炭の場合で同じであると仮定して、式(1)より石炭のみから由来する生成物収率を計算するものである。

膨潤炭の生成物収率(kg/100kg-coal)

$$= \{ (\text{膨潤炭からの生成物収率}) - \omega (\text{溶剤からの生成物収率}) \} / (1 - \omega) \quad (1)$$

ω : 溶剤膨潤炭中の溶剤の重量分率

異なる熱分解法を比較するには、どうしても石炭のみから由来する収率が必要であるので、その場合には便宜上式(1)を用いた。式(1)に基づく収率は後に示す図3.7で用いる。

次に、 H_2 ガス雰囲気での熱分解時の水素原子消費量は、生成物の GC による分析結果から以下のようにして算出した。まず、供給水素中には 1.00% の窒素ガスをトレーサーとして同伴させているので、GC で分析した生成物中の窒素ガスの量から供給水素量が計算できる。一方、未反応水素量は GC 分析から直接定量できるので、式(2) によって R_H が求まる。ただし、石炭から放出される水素と未反応水素の区別ができないため、式(2) で計算された量を overall の水素原子移行量 R_H (mol/kg-coal) と定義した。

$$R_H = 2 \times \{ (\text{供給窒素モル数}) \times 99 - (\text{残存水素モル数}) \} / \text{試料質量(無水無灰)} \quad (2)$$

一方、テトラリン膨潤炭の He ガス雰囲気での熱分解時にはテトラリンから石炭熱分解フラグメントへ水素ラジカルが移行する。この移行量 $R_{H,t}$ (mol/kg-coal) は式(3) で計算した。

$$R_{H,t} = 2 \times \{ (\text{原炭の熱分解による } H_2, H_2O \text{ モル収率}) - (\text{膨潤炭の熱分解による } H_2, H_2O \text{ モル収率}) \} \quad (3)$$

また、テトラリン膨潤炭を H_2 ガス雰囲気で熱分解する場合、水素ラジカルは水素ガス、テトラリン、石炭熱分解フラグメントの 3 者の間で移行し、その配分は判らない。そこで、この場合は式(2) に基づく R_H が気相水素ガスからテトラリン、石炭熱分解フラグメントの両者へ移行した水素量を表すと考えた。

3. 3 結果と考察

3.3.1 石炭の迅速熱分解の生成物分布、水素移行量に及ぼす 圧力、雰囲気ガスの影響

図3.4にMW炭を764 °CでHeガス及びH₂ガス雰囲気中で迅速熱分解した時の生成物分布，水素移行量に及ぼす圧力の影響を示した。He，H₂のいずれの雰囲気中でも、全揮発分量（TVM）， タール収率は圧力の増加と共に減少した。これに対応し

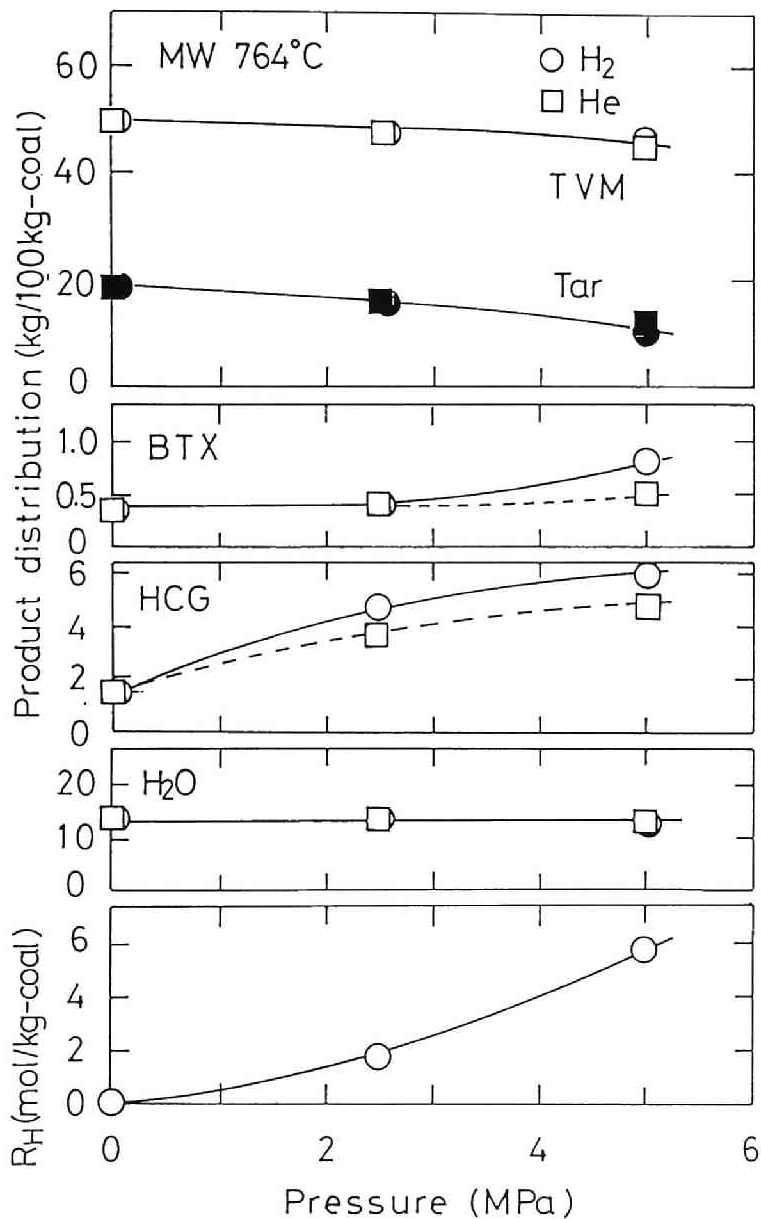


図3.4 MW炭を764 °Cで不活性ガス及び水素雰囲気中で迅速熱分解した時の生成物分布，水素移行量に及ぼす圧力の影響

て、炭化水素ガス（HCG）収率が圧力の増加と共に増加している。これは高圧ほど粒内拡散抵抗が大きいため、熱分解で生成した大きなフラグメントほど粒子内に長く留まり、一部は粒子外へ拡散できなくなると同時に分解が進行したためと考えられる。この結果はGibbens²⁾らのWire meshを用いた結果と一致している。また、炭化水素ガス収率に対する圧力の影響はH₂雰囲気の方が顕著で、特にBTX収率が水素圧 2.5MPa から急激に増加し、5 MPa では常圧時の2倍に達している。この変化に対応して、水素ガスから石炭への水素移行量は増加し、5 MPa では約6 mol/kg-coal に達することが判った。これらの結果から、気相から石炭への水素移行は3MPa程度から顕著となり、主としてBTX、炭化水素ガスの前駆体へ水素が移行することが明らかになった。

3.3.2 原炭の熱分解における生成物分布、水素移行量に及ぼす 熱分解温度の影響

図3.5 にMW炭5MPaのHe及びH₂ガス雰囲気での熱分解結果、及び気相から石炭への水素原子移行量(R_H)に対する熱分解温度の影響を示す。まず、Heガス雰囲気と比べH₂ガス雰囲気の方が全揮発分量は若干多く、逆にタール収率は920℃で減少した。また、炭化水素ガス及びBTX収率はH₂雰囲気で高温になる程大きく増加し、920℃ではHe雰囲気における収率の1.3～1.5倍程度に達した。この時、気相水素は700℃程度から急激に熱分解フラグメントへ移行し始め、920℃では、12mol/kg-coal に達した。これらの結果は気相からの水素ラジカルは、主に炭化水素ガスやBTX前駆体の安定化に使われていることを示している。また図3.4の結果と比較して、水素移行量は圧力よりも温度に大きく依存することが判る。

水素ラジカルの炭化水素ガス前駆体への移行をより詳細に検討した結果、高温域でメタン、パラフィンの収率が大きく増加した（後述：図3.6b、白ぬきバー）。このことは、5MPa程度の高圧下になると気相水素は800℃以上で活発に解離して、石炭の熱分解反応後期に発生するCH₂・、CH₃・、C₂H₅・等の活性なラジカルに引き抜かれることを示している。

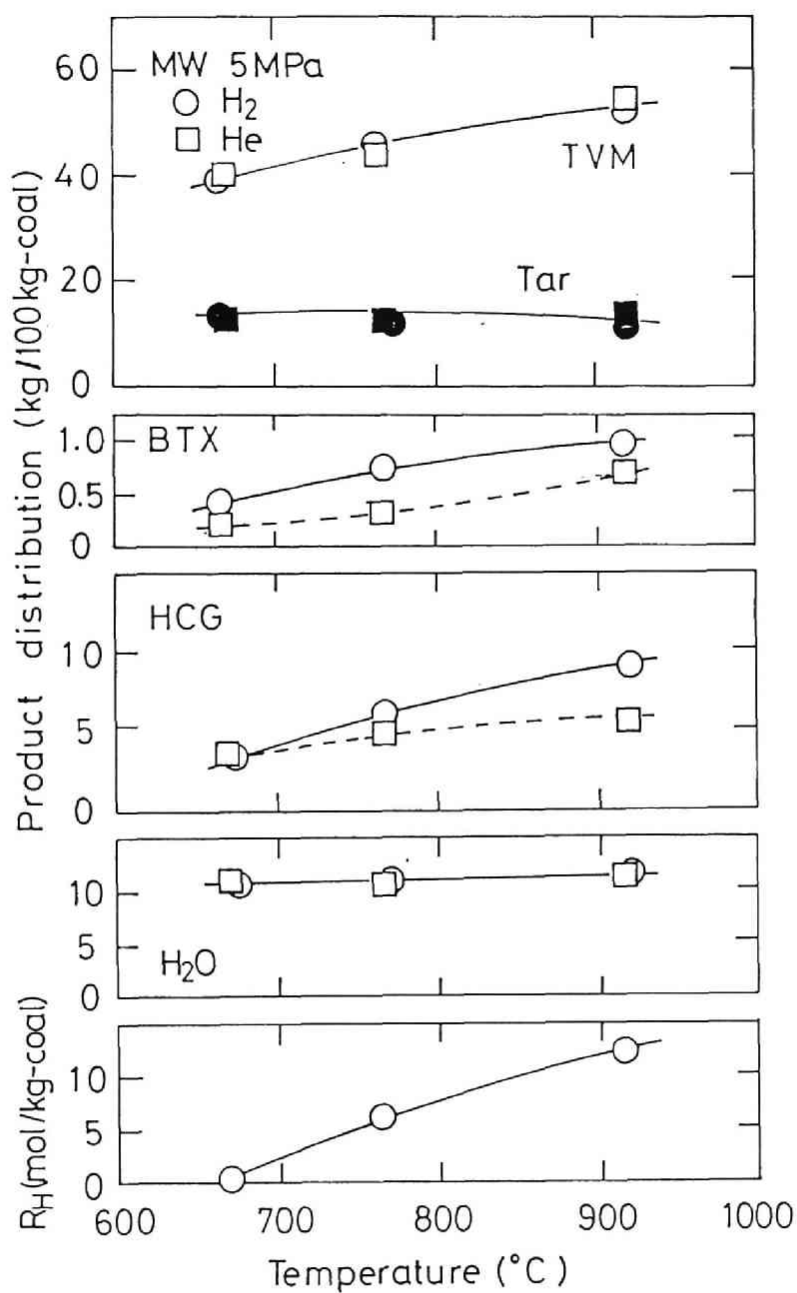


図3.5 MW炭を764 °Cで不活性ガス及び水素雰囲気中で迅速熱分解した時の生成物分布、水素移行量に及ぼす熱分解温度の影響

3.3.3 テトラリン膨潤炭の高圧迅速熱分解に及ぼす雰囲気ガス、 熱分解温度の影響

次に、図3.6a, 3.6b よりテトラリン膨潤炭の熱分解特性に及ぼす雰囲気ガス、熱分解温度の影響について検討した。上で述べた第一の方法に基づく収率の定義から明らかなように、テトラリン膨潤の効果を検討するには、原炭とテトラリンをそれぞれ単独で熱分解したときの収率の和（白ぬきと網掛けバーの和）と膨潤炭の収率（黒塗りのバー）を比較すればよい。すなわち、黒塗りのバーと、白ぬきと網掛けのバーの和との差が実質的な溶剤膨潤の効果となる。たとえば、920℃のH₂雰囲気中でのタール収率の結果を比較すると、テトラリン膨潤炭（黒塗りバー、図中“A”）は49kg/100kg-coalである。一方、原炭及びテトラリン単独で熱分解したときのタール収率の和（白ぬきと網掛けの和、図中“B”）は34kg/100kg-coalである。すなわち、溶剤膨潤によって49-34=15kg/100kg-coalのタール量の増加がもたらされたとみなせる。

以下、同様にして溶剤膨潤がもたらす効果をHeガス雰囲気と水素ガス雰囲気と比較する。まず、Heガス、H₂ガス雰囲気のいずれにおいても、全揮発分量、タール収率は増加し、熱分解温度の上昇につれてその程度は大きくなった。タール収率はH₂ガス雰囲気の方が増加が顕著で、920℃、H₂ガス雰囲気ではその増加量は15kg/100kg-coalにも達した。一方、水の収率はHeガス、H₂ガス雰囲気のいずれにおいても大きく減少し、その程度・全量は熱分解温度、ガス雰囲気によらずほぼ同じであった。水収率の大幅な減少は、テトラリン膨潤炭の常圧下での迅速熱分解でも見られた特徴的な現象である^{17), 18)}。これは、石炭がテトラリンで膨潤すると石炭中のOH・OH水素結合の一部が切断されるために、熱分解時に水を生成する架橋形成反応が抑制されること、そしてそれが石炭中のタール前駆体の安定化を促進してタール収率の増加をもたらしたことを示している。

B T XとH C Gガスも764℃以上ではいずれのガス雰囲気でも減少する傾向を示した。特にB T X収率は920℃、H₂ガス雰囲気中で大きく減少した。さらに、H C Gの各収率に注目すると（図3.6b）、特にCH₄とC₂~C₄パラフィンの収率が764℃以上のH₂ガス雰囲気中で大きく減少し、原炭をH₂ガス雰囲気中で熱分解したと

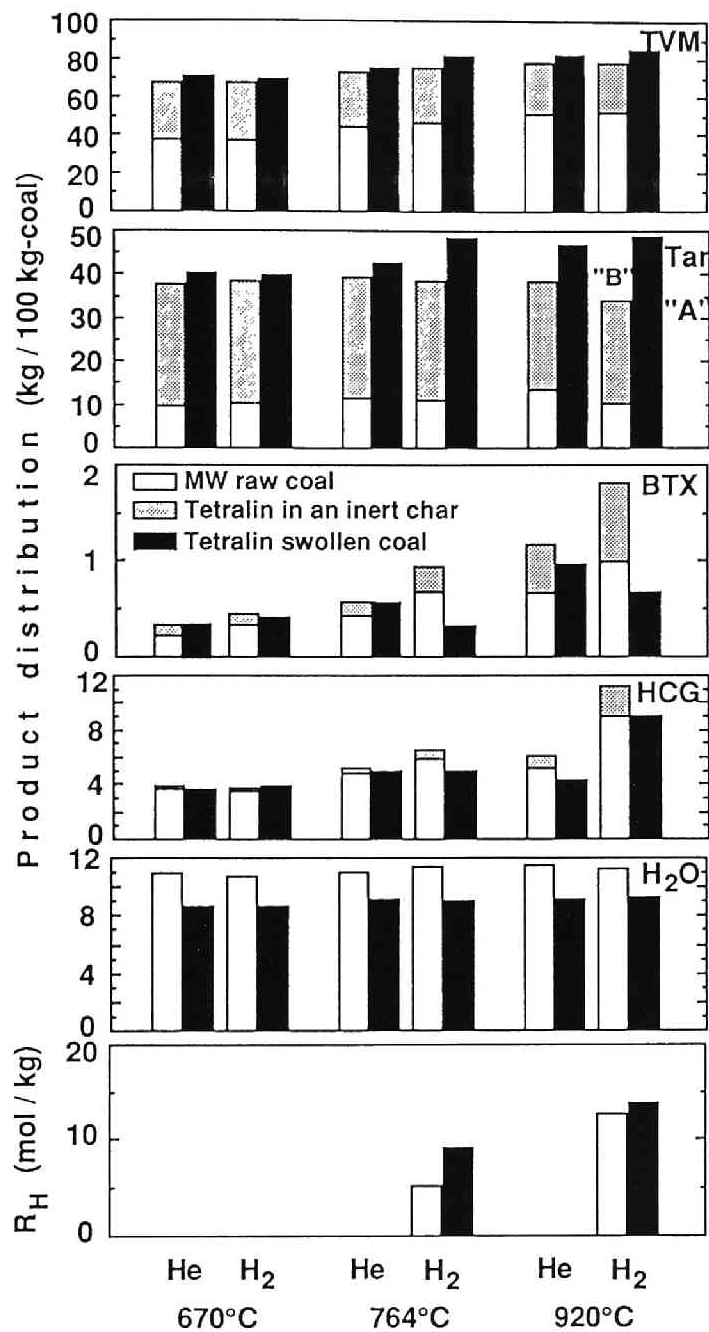


図3.6a MW炭及びそのテトラリン膨潤炭の5MPa, He及び H_2 中での熱分解収率及び気相から石炭への水素原子移行量(R_H)に対する熱分解温度の影響

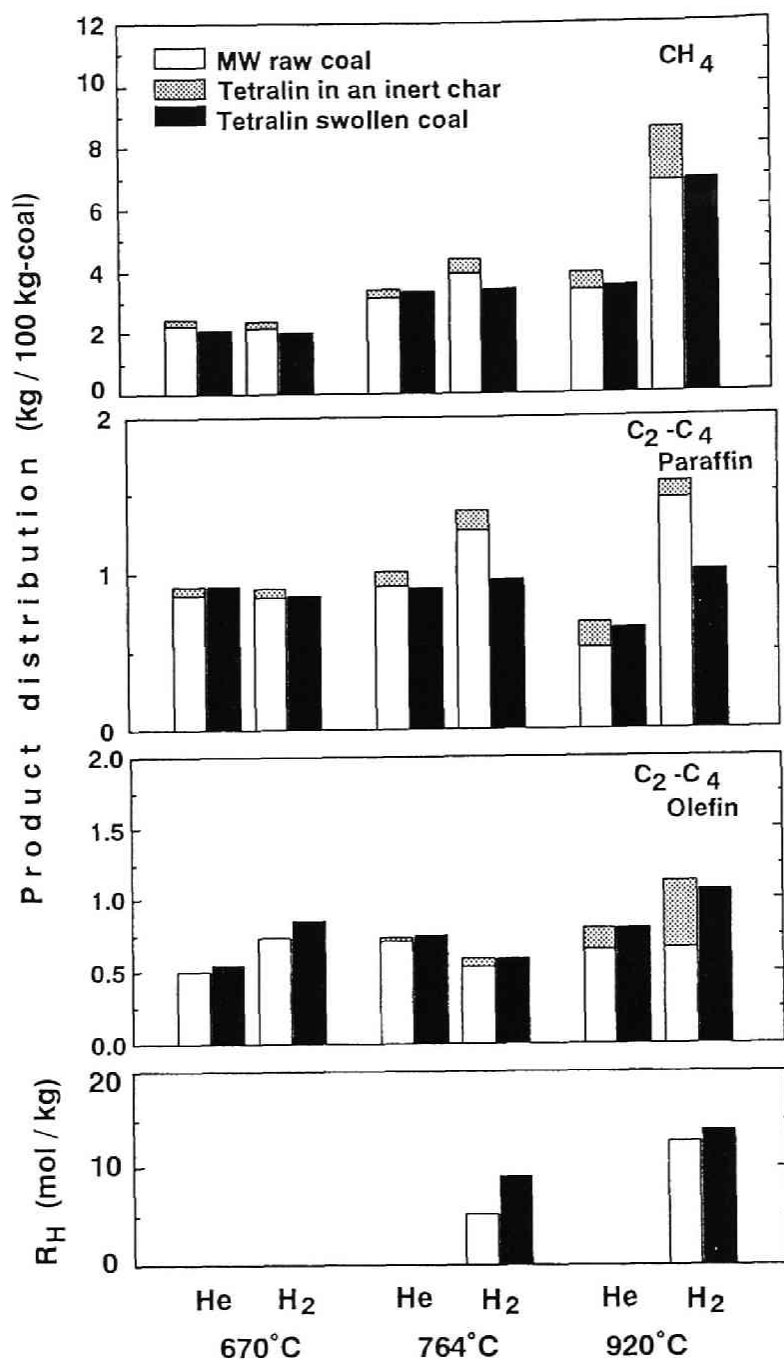


図3.6b MW炭及びそのテトラリン膨潤炭の5MPa, He及びH₂中での炭化水素ガス収率に及ぼす熱分解温度及び雰囲気ガスの影響

きの収率よりも小さくなる場合も観察された。ところが、膨潤炭の炭化水素ガス収率がこのように小さいにもかかわらず、膨潤炭熱分解時の水素ガス移行量 R_H は原炭の熱分解時に較べ増加している。このことは、テトラリンの存在によって気相水素が原炭の熱分解時とは異なる熱分解フラグメントにも移行していることを示唆している。

3.3.4 各熱分解法の比較

このように、上述の方法で石炭の水素化熱分解時に気相水素ガスから石炭熱分解フラグメントへ移行する水素ラジカルの量を測定できた。そこで、次に原炭と溶剤膨潤炭を常圧、高圧のHe, H_2 ガス雰囲気中で迅速熱分解したときの生成物分布と水素移行量の関係を比較することで、石炭の迅速熱分解時の水素移行機構及び初期熱分解反応の制御の可能性を検討した。

図3.7 に764 °Cで熱分解したときの結果をまとめて示した。この図には、上述の図3.6a,3.6b に示した原炭、テトラリン膨潤炭の高圧 H_2 、Heガス雰囲気中での結果に加え、原炭の常圧Heガス、 H_2 ガス雰囲気中、ならびにテトラリン膨潤炭の常圧Heガス雰囲気中での熱分解結果も併せて示してある。ここで、各熱分解法の比較を容易にするため、テトラリン膨潤炭の各収率は図3.6a, 3.6bの表示とは異なり、式(1) によって計算した収率で示してある。この方法によって計算した収率は、第一の方法で表示した各膨潤炭の熱分解収率（図3.6a,3.6b 中の黒塗りバー）から溶剤のみの熱分解収率（図3.6a,3.6b 中の網掛けバー）を差し引いた値に相当する。たとえば、図3.6aで920 °Cで5.0MPaの H_2 ガス雰囲気中でのタール収率は、49kg/100kg-coal （黒塗りのバー）からテトラリンのみを熱分解したときの収率24kg/100kg-coal （網掛けのバー）を差し引いて25kg/100kg-coal となる。

まず、原炭の熱分解において常圧下でのHeガス雰囲気（MW(He-0.1)）、 H_2 ガス雰囲気（MW(H_2 -0.1)）での結果を比較すると、常圧水素は全く生成物分布に影響を及ぼしていないことが判る。このとき、水素ラジカル移行量 R_H も0である。これは、水素ガスの解離エネルギー（460kJ/mol） が大きいことと、常圧では生成水素ラジカル濃度が低いことによると考えられる。次に、雰囲気ガスを高圧に

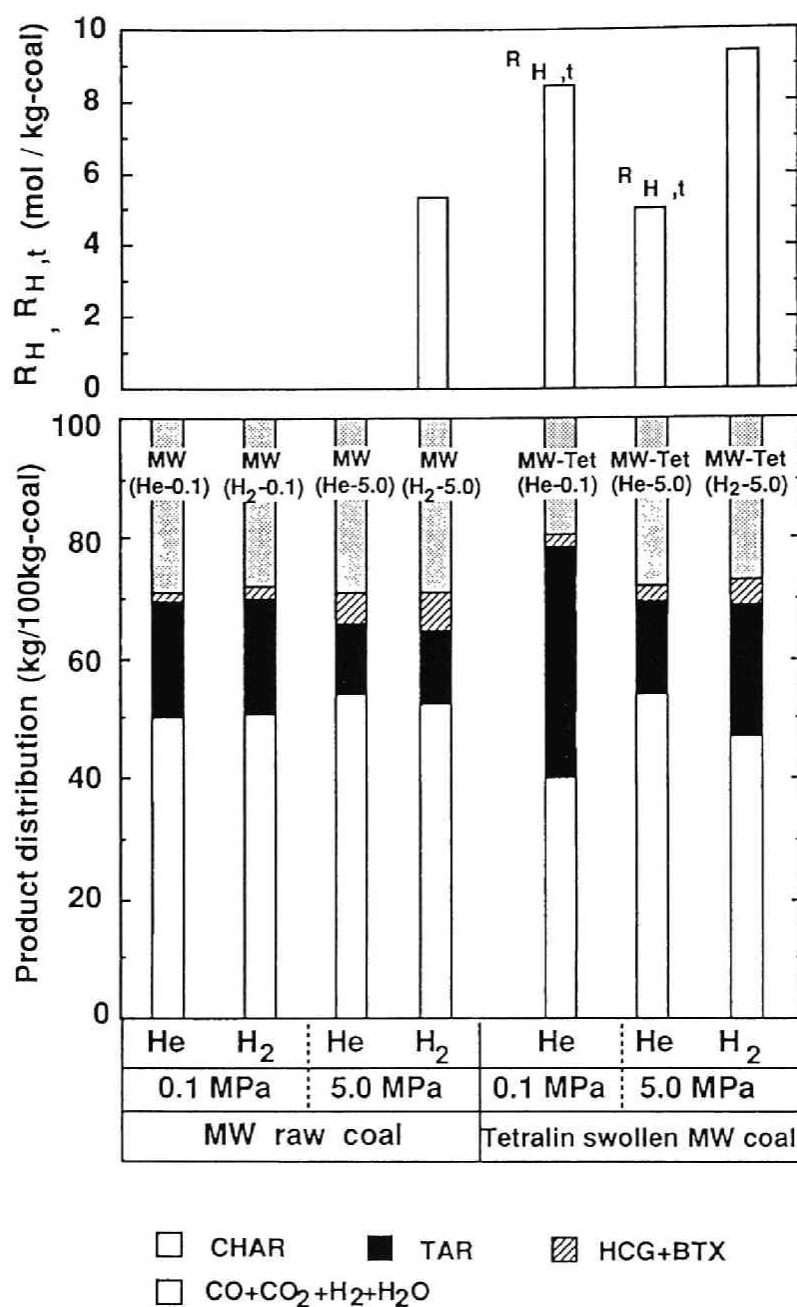


図3.7 各熱分解法の比較

するとHeガス雰囲気 (MW(He-5.0)) , H₂ ガス雰囲気 (MW(H₂-5.0)) とともに常圧に比べ転化率, タール収率とも減少した。これは先にも述べたように、高圧下では粒内の拡散抵抗が大きいため、高分子のタールが粒外へ散逸できずにチャーに捕捉されたためであると考えられる。一方、高圧水素中での熱分解で特徴的なことは、高圧He中での熱分解と比較して炭化水素ガス及びB T X収率が増加している点である。これは、原炭の高圧水素化熱分解では気相からの水素ラジカルは主としてB T X, 炭化水素ガスに移行していることを示している。

次に、テトラリン膨潤炭の熱分解の結果を考察する。まず、常圧Heガス雰囲気中での熱分解結果 (MW-Tet(He-0.1)) を原炭の常圧Heガス雰囲気中での熱分解結果 (MW(He-0.1)) と比較すると、常圧Heガス雰囲気での転化率, タール収率が飛躍的に増加した。このときタール収率は42kg/100kg-coal にも達しており、熱分解が常圧でしかも不活性ガス中で実施されている点も考えると、溶剤膨潤炭の熱分解は転化率, タール収率の増加に非常に優れた方法であることが判る。次に、テトラリン膨潤炭の熱分解を高圧Heガス雰囲気で行った結果 (MW-Tet(He-5.0)) と原炭を高圧Heガス雰囲気で行った結果 (MW(He-5.0)) を比較すると、テトラリン膨潤の効果は認められるものの常圧下での効果ほど顕著ではなかった。このことは石炭の迅速熱分解において物理的な因子が非常に大きな影響を及ぼすことを示している。このように、テトラリン膨潤はその程度は異なるものの常圧, 高圧Heガス雰囲気での転化率, タール収率の増加に効果があることが明らかになった。次に、膨潤炭の常圧Heガス雰囲気での熱分解 (MW-Tet(He-0.1)) と原炭の高圧H₂ ガス雰囲気での熱分解 (MW(H₂-5.0)) を比較する。前者の場合は原炭のHeガス雰囲気での熱分解と比較して転化率, チャー収率が大きく増加したが、後者の場合は原炭の高圧He雰囲気での熱分解に比べてH C GとB T Xがわずかに増加したにすぎない。これは、水素ガスとテトラリンの水素原子の引き抜かれやすさの差による。すなわち、水素ガスからは高温でしかも高圧でないと十分な量の水素ラジカルが生成せず、かつ水素ラジカルが生成したときには、すでにタールフラグメントが安定化してしまっている。一方、テトラリン膨潤炭の場合はテトラリンから水素ラジカルが生成する温度がタールフラグメント生成の温度に近いために、生成した水素ラジカルがタールフラグメントの安定化, すなわちタール収率

の増加に寄与したと考えられる。

そこで、次に水素ラジカル源として高圧水素とテトラリンの両者を用いた場合に生成物分布がどう変化するかを検討してみる。そのためには、テトラリン膨潤炭の高圧 H_2 ガス雰囲気での熱分解結果 (MW-Tet(H_2 -5.0))、テトラリン膨潤炭の高圧Heガス雰囲気での熱分解結果 (MW-Tet(He-5.0))、原炭の高圧 H_2 ガス雰囲気での熱分解結果 (MW(H_2 -5.0))、ならびに原炭の高圧Heガス雰囲気での熱分解結果 (MW(He-5.0))を比較すればよい。前節までの検討からも明らかではあるが、たとえばタール収率に注目すると、MW-Tet(H_2 -5.0)のタール収率とMW(He-5.0)のタール収率の差は、MW-Tet(He-5.0)とMW(He-5.0)のタール収率の差とMW(H_2 -5.0)とMW(He-5.0)のタール収率の差を合わせたものより明らかに大きい。このことは、テトラリンと水素が共存することによって相乗効果が現れていることを示している。この時の水素移行量 R_H は、原炭の高圧 H_2 ガス雰囲気中での熱分解MW(H_2 -5.0)のタール収率のその約2倍に達しており、 H_2 ガス、テトラリンが共存することにより気相からの水素移行量 R_H が大きく増加している。これは、両者の共存によって新たな水素ラジカルの移行経路が形成され、それによって生成物分布が変化したことを示唆している。

3.3.5 テトラリンの熱分解に及ぼす高圧水素の影響

そこで、テトラリンの存在による水素移行経路の変化を明らかにするため、不活性チャーに含浸させたテトラリンを高圧のHeと H_2 ガス雰囲気中で熱分解した時のテトラリンからの水素ガスの収率を図3.8で比較した。Heガス雰囲気では、テトラリンのナフタレン等への脱水素反応により水素が生成するため正の水素ガス収率を示している。一方、 H_2 ガス雰囲気では、764℃以上の温度で水素ガス収率が負の値をとっている。これは、テトラリンの熱分解時に気相の水素が消費されること、すなわち気相からテトラリンの熱分解フラグメントへ水素ラジカルが移行していることを示している。すなわち、 H_2 ガス雰囲気では、テトラリンの脱水素より気相からテトラリンへの水素移行の方が支配的になることを示している。以上の考察から、テトラリン膨潤炭を高圧水素中で熱分解した時に水素とテトラ

リンの相乗効果が現れたのは、粒子内に滞留するテトラリンの脱水素，分解で生成したナフタレン，テトラリン分解ラジカルを介して気相から石炭熱分解フラグメントへ非常に速い水素移行が起こったためであると考えられた。

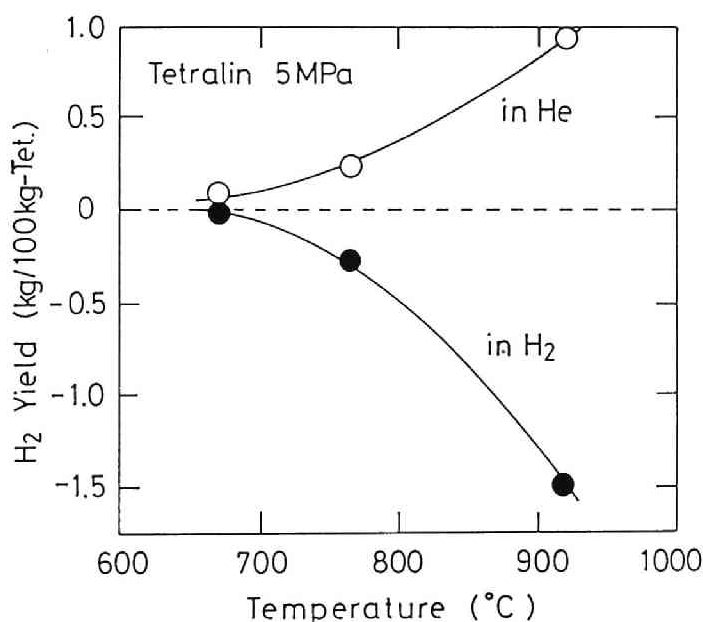
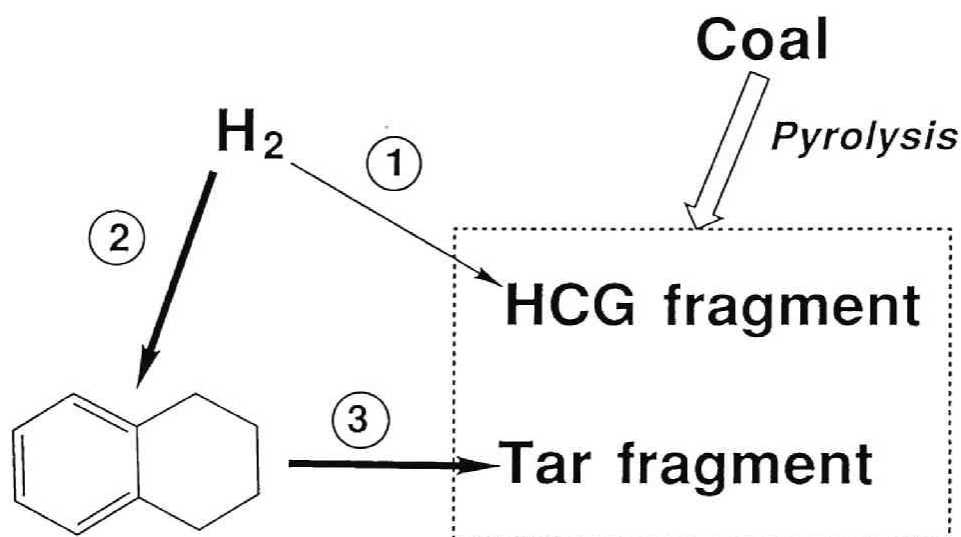


図3.8 高圧のHeとH₂雰囲気中でのテトラリン熱分解による水素ガス収率

3.3.6 石炭の高圧迅速熱分解における供給水素ラジカルの移行機構

以上のことから、本実験系における石炭の高圧迅速熱分解時の外部からのラジカルの供給は図3.9 に示すような機構で進行していると考えられる。すなわち、溶剤膨潤炭の熱分解では、主としてテトラリンの脱水素速度が分子量の大きなタール前駆体の生成速度と合っているため、水素ラジカルは図中③のパスでタールフラグメントに供給され、転化率，タール収率の増加をもたらす。これに対し、水素化熱分解では、水素の解離速度は高温・高圧下で初めて反応後期のメチル，

B T X前駆体等の低分子ラジカルの生成速度と合致するので、水素ラジカルは図中①のパスで炭化水素ガスフラグメントに供給される。また、テトラリンと水素が共存する場合は、水素ガスからテトラリン熱分解物への水素ラジカルの供給速度（パス②）が非常に大きいため(図3.8)、①のパスに加えて、大量の水素ラジカルが②、③のパスでタールフラグメントへ供給され、転化率、タール収率の大幅な増加をもたらす。これらの事実、水素ラジカル供給物質の種類と組合せを選択し水素ラジカルの移行スキームを設計すれば、非常に速い石炭の初期熱分解反応を制御し生成物分布を大きく変え得ることを示唆している。



- 原炭の高圧水素化迅速熱分解 → ①
 溶剤膨潤炭の迅速熱分解 → ③
 溶剤膨潤炭の高圧水素化迅速熱分解 → ② ③

図3.9 石炭の高圧迅速熱分解における供給水素ラジカルの移行機構

3. 4 結論

高圧迅速水素化熱分解において、気相水素から石炭熱分解フラグメントへの水素ラジカル移行量の測定を試み、これを石炭及びテトラリン膨潤炭に適用してその水素ラジカル移行メカニズムを検討した結果、以下のことが明らかになった。

- ①MW炭の迅速熱分解では水素圧2.5MPa、熱分解温度700℃以上で水素ラジカルは急激に移行し始め、5MPa、920℃では12 mol/kg-coalに達することが判った。
- ②高圧下でも溶剤膨潤－迅速熱分解法は転化率、タール収率の増加をもたらすことが明らかになったが、高圧では粒内拡散抵抗が大きいため、その効果は常圧ほど顕著ではなかった。
- ③溶剤膨潤法と高圧水素化熱分解の比較から、高圧水素は主としてメチル、BTX前駆体等のラジカルに高温域で移行するのに対し、テトラリン膨潤炭の熱分解ではテトラリンから生成した水素ラジカルは主としてタールフラグメントへ移行していることが明らかになった。
- ④さらに、両者を組み合わせたテトラリン膨潤炭の水素化熱分解では、テトラリンと水素ガスの共存による相乗効果が現れ、転化率、タール収率が大幅に増加した。これは、水素ガスからテトラリン熱分解生成物を介してタールフラグメントへの水素移行が活発になるためであると推定された。

【参考文献】

- 1)Anthony, D.B., Howard, J.B., Hottel, H.C. and Meissner H.P.,
Fuel, 55, 121(1976).
- 2)Gibbins, J. and Kandiyoti R., Energy & Fuels, 3, 670(1989).
- 3)Kaiser, M. and Wanzl W., Fuel Process. Techn., 20, 23(1988).
- 4)Wanzl W., Fuel Process. Techn., 20, 317 (1988).
- 5)Suuberg, E.M., Peters, W.A. and Howard, J.B. Fuel, 59, 405(1980).
- 6)Tyler, R.F., Fuel, 59, 218(1980).
- 7)Scott, D.S. and Piskorz, J., Fuel Process. Techn., 13, 157(1986).
- 8)Sugawara, T., Sugawara K., Sato, S., Chambers, A.K., Kovacic, G. and
Ungarian, D., Fuel, 69, 1177(1990).
- 9)Ikura, M. and Last, A.J., Fuel Process. Techn., 20, 257(1988).
- 10)海保 守, 牧野三則, 小林光雄, 山下安正, 加藤 勉, 木下英雄, 燃協誌,
63, 1039(1984).
- 11)Makino, M. and Toda, Y., Fuel, 58, 573(1978).
- 12)Calkins, W.H. and Bonifaz, C., Fuel, 63, 1716(1984).
- 13)Steinberg, M. and Fallen, P.T., Hydrocarbon Process., pp.92(1982).
- 14)Cyprus, R. and Baoging, Li, Fuel Process. Techn., 20, 337(1988).
- 15)Suuberg, E.M., Doyoung Lee and Larsen, J.W., Fuel, 64, 1668(1985).
- 16)Solomon, P.R., Serio, M.A., Desparde, G.V. and Kroo, E.,
Energy & Fuels, 4, 42(1990).
- 17)Miura, K., Mae, K., Asaoka, S., Yoshimura, T. and Hashimoto, K.,
Energy & Fuels, 5, 340(1991).
- 18)三浦孝一, 前 一広, 橋本健治, 燃協誌, 69, 721(1990).

第4章 低温加熱－迅速熱分解法の開発

4.1 緒言

現在、石炭は多数の共有結合と非共有結合を有する複雑な巨大分子構造から成ると考えられている。相田¹⁾は、共有結合と非共有結合の割合は石炭のC%に対して図4.1に示すように変化し、褐炭かられき青炭にいたるまで非共有結合の方が共有結合より多く、褐炭等の低品位炭では非共有結合のうち水素結合が大きな割合を占めることを報告している。また、Larsenら²⁾もIllinois #6炭は水素結合が共有結合の5倍以上も存在すると報告している。これらの事実より、石炭転換技術においては、水素結合で代表される非共有結合が重要な役割を果たすと推測される。

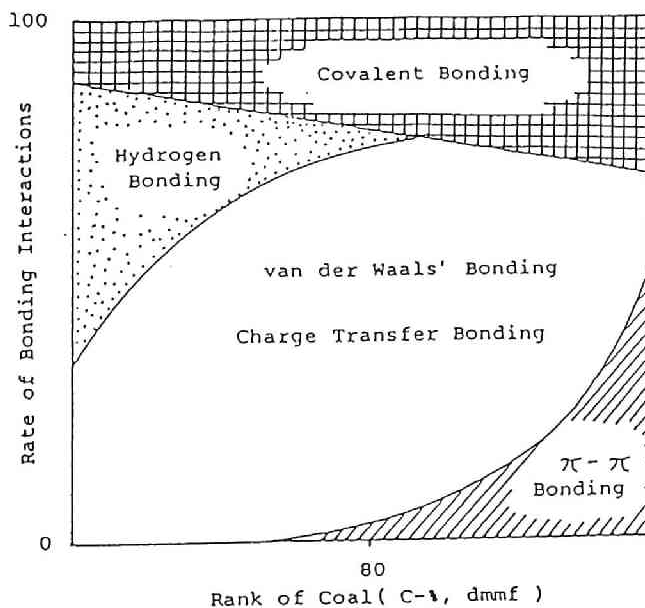
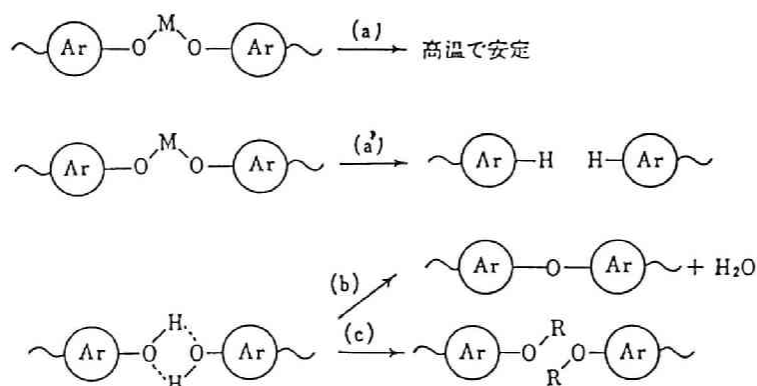


図4.1 石炭の結合形態分布¹⁾

以上の観点にたつて、非共有結合を改質することで石炭転換反応の転化率を上させようという試みがなされている。その考え方を図4.2 に示す。持田ら³⁾は褐炭中のイオン架橋を形成しているCa等の金属を酸処理によって除去してイオン架橋を切断しておく、続く液化反応において液収率が増加することを報告している。また、Chuら⁴⁾、Ofosu-Asanteら⁵⁾は、いわゆるO-アルキル化と呼ばれる操作⁴⁾で石炭内の水素結合を切断し、H、OH基を完全にアルキル基と置換してから熱分解することで転化率を大幅に増加させることに成功している。さらに、第1～3章で述べてきたように、溶剤膨潤によって水素結合を予め切断した溶剤膨潤炭を迅速熱分解することで、転化率、液収率が飛躍的に増加する。⁷⁾。



(Ar: 芳香族シート, M: 鉱物)
(持田ら, Fuel, 63, 847 (1987), より抜粋)

(a), (b) : 石炭単味の炭化 (脱水・縮合, crosslinking)

(a') : カチオン架橋の切断 (脱灰) による液化収率の向上 (持田ら)

(c) : 石炭のアルキル化による可溶化率, 転化率の向上 (Ofosuら)

図4.2 石炭の非共有結合の解放による石炭転化率向上の試み

これらの方法はすべて前もって石炭内の非共有結合を切断しておくことで、転換効率の向上に成功した例であるが、その前処理操作には、かなり煩雑な操作も含まれるため（アルキル化は溶剤を24時間全還流している）、現実のプロセスに直接応用できるかどうか疑問である。すなわち、実際のプロセス開発の観点にたてばより簡単化された方法の確立が望まれる。

そこで本研究では、まず示差熱分析（DSC）とin-situ FTirの手法を用いて、石炭中の水素結合が100～200℃程度の低温での加熱によってどのように変化するかを検討した。この結果に基づいて、100～200℃で低温加熱処理した石炭を冷却することなく迅速に熱分解するという、非常に単純な新熱分解法（低温加熱－迅速熱分解法）を提案し、キューリーポイントパイロライザー及び連続式粒子落下型熱分解装置を用いて、新熱分解法が転化率， タール収率を増加させる方法として有用か否かを検討した。

4. 2 実験

4.2.1 試料

表4.1 に示す9種類の石炭を使用した。各石炭は74～120 μm に微粉砕，ふるい分けした後、110℃で一昼夜乾燥して使用した。

4.2.2 石炭の分析

石炭中の非共有結合の低温加熱処理に伴う変化を調べるため、示差熱分析計（島津製作所㈱，DSC50）を用いて、石炭を30℃から200℃まで5℃/minで昇温した際の熱的变化を測定した。このとき、石炭が分解しないことを確認するため、熱天秤（島津製作所㈱，TGA50）を用いて、同様の昇温条件のもと重量変化も追跡した。また、太平洋炭に関してはin-situ FTir（島津製作所㈱，FTIR4300）を用いて、石炭の水素結合の加熱に伴う変化を測定した。

表4.1 使用した石炭の物性

Coal (Abbre.)	Proximate analysis (wt%)			Ultimate analysis (wt% daf)				
	FC	VM	Ash	C	H	N	S	O
Morwell (MW)	48.2	50.3	1.5	67.1	4.9	0.6	0.3	27.1
Jacobsranch (JR)	48.8	39.4	11.8	68.3	5.5	0.9	0.5	24.8
Highvale (HV)	52.6	35.4	12.0	74.0	4.6	1.0	0.2	20.2
Taiheiyo (TC)	43.2	45.8	11.0	74.5	6.0	1.3	0.4	18.0
Baiduri (BA)	48.6	49.7	1.7	74.9	4.1	1.6	0.3	19.1
Coal Valley (CV)	50.7	38.2	11.1	76.4	4.9	1.0	0.2	17.5
Datong (DC)	59.0	33.7	7.3	81.5	4.8	0.9	1.0	11.8
Liddel (LD)	57.4	34.5	8.1	83.4	5.5	2.2	0.6	8.3
Beatrice (BR)	76.5	18.4	5.1	89.8	4.7	1.0	0.7	3.8

4.2.3 キューリーポイントパイロライザーによる石炭の迅速熱分解

石炭の低温加熱処理が熱分解収率に及ぼす影響を明らかにするため、キューリーポイントパイロライザーを用いて8種類の石炭を迅速熱分解し、前処理した場合とそうでない場合の各生成物収率を比較した。実験装置は第1章で詳細に記述したとおりである。強磁性体のホイルに包んだ約2 mgの石炭を常温の反応管にセットする。前処理しない場合は、この石炭を常温から熱分解温度（385～920℃）まで誘導加熱によって迅速に加熱し熱分解を行った（Py-1）。一方、低温加熱処理を行う場合は、まず、ホイル中の石炭粒子を70～150℃で1時間加熱、保持し、その後直ちに前処理温度から熱分解温度まで迅速に加熱して、熱分解を行った（Py-2）。

生成物中のタールはホイルのすぐ下に充填したシリカウールで完全に捕集される。ガス状生成物は全量ガスクロマトグラフへ導入し、ポラパックQカラムによって無機ガス（ H_2 , CO , CO_2 , H_2O ）及び炭化水素ガス（ CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , C_4H_{10} , C_5 化合物, C_6 化合物, ベンゼン, トルエン, キシレン）の定量を行った。また、チャー及びタールの各収率はそれぞれホイル及び石英反応管の重量変化から算出した。

4.2.4 粒子落下型熱分解装置による石炭の迅速熱分解

低温加熱－迅速熱分解法の実プロセスでの有用性を確かめるため、連続式粒子落下型熱分解装置を用いて、太平洋炭（TC^{*}）の低温加熱処理を伴う場合とそうでない場合の熱分解収率を比較した。

図4.3 に実験装置の概略図を示す。反応器は外径 3/4inch、長さ 1.1mのステンレス製の直管を使用した。加熱は、内径 0.060 m、全長 1 m（加熱長 0.9m）を5分割した電気炉を用いて、反応管の長さ方向の温度が均一になるようにした。石炭粒子は1.5 l/minの窒素とともに0.10 kg/hの速度でスクリーフィーダーから反応管へ供給される。石炭粒子のスクリーフィーダー内の滞留時間は約 1 h に設定した。低温加熱処理を伴う迅速熱分解実験(Py-1)では、スクリーフィー

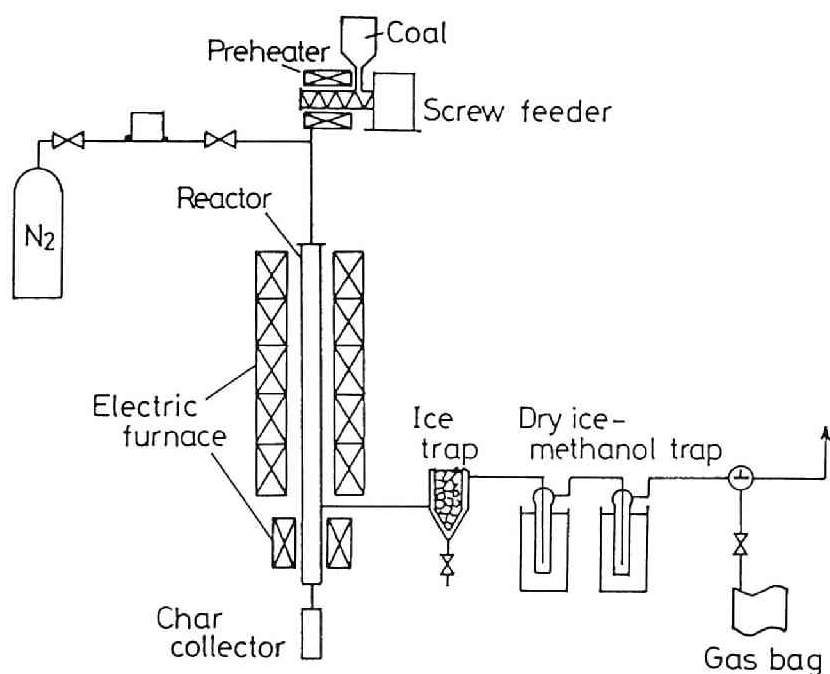


図4.3 連続式粒子落下型熱分解装置概略図

ダー内の温度を200℃一定に制御した。一方、前処理を伴わない通常の迅速熱分解実験(Py-2)では、スクリュューフィーダー内の温度は常温とした。

反応器に供給された石炭粒子は、反応器下部へ自由落下する間に非常に速い昇温速度で熱分解される。石炭粒子の反応管内滞留時間は約2秒と推定された。固体生成物のチャーは反応管下部に設けたチャー捕集器で完全に捕集される。タール及び凝縮性ガス生成物は氷水及びドライアイス-メタノールのトラップで完全に捕集される。一方、非凝縮性ガス生成物は石鹼膜流量計で出口流量を測定した後、一部をガスバッグでサンプリングして組成分析を行った。タール及びチャー収率は捕集器、トラップの重量変化から算出した。全ての実験で物質収支は98～103%以内であった。

4.2.5 生成物の分析

ガスバッグでサンプリングした非凝縮性ガス生成物はポラパックQカラムを備えたガスクロマトグラフ無機ガス及び炭化水素ガスの定量を行った。タール成分はOV-17もしくはOV-101カラムを備えたガスクロマトグラフ(FID)でその主成分(ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、インデン、ネトラリン、ナフタレン、アルキルナフタレン、フェニルスレン、アルキルフェニルスレン)を定量した。また、トラップされた液状生成物中に含まれる水収率は、カールフィッシャー水分計を用いて定量した。

上記のように定量したタール分析結果から、沸点が300℃以下の留分の蒸留曲線を作成した。沸点が300℃以上のタール留分は完全に同定が不可能であったので、全タール収率から沸点300℃以下の留分を差し引いた収率の形で表現した。

4.3 結果と考察

4.3.1 低温加熱による石炭内非共有結合の変化

図4.4に9種類の石炭をN₂雰囲気下5℃/minで昇温したときのDSC曲線を

示す。略号と各石炭との対応は表4.1 に示すとおりである。重量変化曲線も同時に測定した結果、MW炭及びHV炭のみ180 °C以上でわずかに分解したが、その他の石炭では全く重量変化が認められず全く分解は起こっていない。また、試料を測定直前に完全に乾燥しているので、全ての石炭で水の蒸発による重量減少も全く認められなかった。したがって、図4.4 に示すMW, HV炭の高温域を除く吸熱速度は水の蒸発や石炭の共有結合の分解以外の熱的变化による。BR炭を除く全ての石炭で、吸熱速度がある温度から突然増加し始めており、その開始温度は石炭化度の低いものほど低温にシフトしていることが判る。これに対し、高品位炭のBR炭の吸熱速度はそのような急激な変化もなく、温度の上昇とともに徐々に増加する。これは、遷移状態のない固体結晶で観測される典型的なDSC曲線である。これから、他の石炭で観測される吸熱速度の急激な増加は石炭内のある種の状態の遷移によって引き起こされると考えられる。この状態変化は石炭内の水素結合の切断であると推定される。

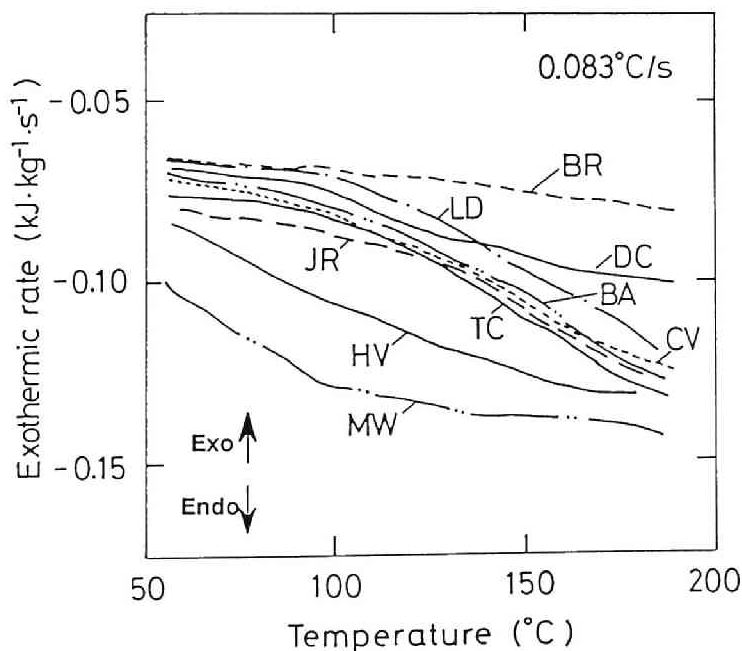


図4.4 各石炭を N_2 雰囲気下で昇温したときのDSC曲線

上記推定の妥当性を調べるため、石炭の加熱に伴う官能基の変化を追跡した。Painterら⁸⁾ は、in-situ FTirを用いてPolish炭のピリジン抽出物を130 °Cに加熱することによって、その水素結合が大きく切断されることを示した。Solomonら⁹⁾ も石炭タールを250 °Cに加熱することによってFTirスペクトルに大きな変化が生じ、タール中の水素結合が切断することを報告している。恐らく石炭に関しても、100~200°C程度まで加熱すると同様の現象が起こるものと推測される。実際、Lynchら^{10), 11)} は¹H. n. m. r. を用いて低品位炭を100~200°Cまで加熱した時、水素mobilityが大きく増加することを示し、非共有結合が変化することを明らかにしている。

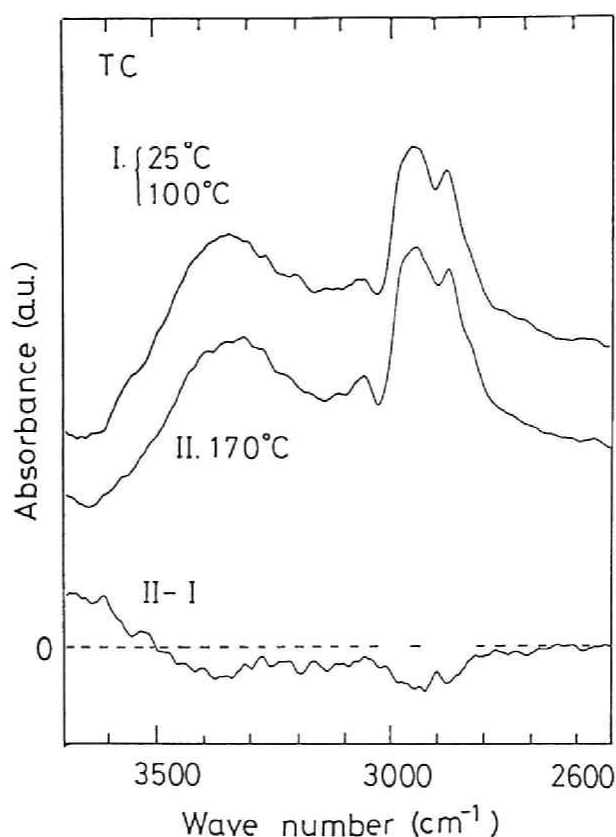


図4.5 TC炭の官能基の加熱に伴う変化

そこで、石炭中の水素結合が加熱によって切断されるか否かを調べるために、Painter が行ったin-situ FTirと同様の方法でT C炭のFTirスペクトルを測定した。図4.5 に25℃, 100℃, 170℃におけるスペクトルを示す。25℃と100℃では、そのスペクトルに全く変化がない（Ⅰ）。しかしながら、170℃のスペクトル（Ⅱ）は高波長領域で若干の変化を示している。この変化をより明らかにするために、Solomon, Painterらと同様の方法で差スペクトル（Ⅱ－Ⅰ）を求めた。差スペクトルでは、3000～3400 cm^{-1} が負の吸収となり、反対に3400 cm^{-1} 以上が正の吸収となっている。試料を170℃から25℃に冷却した時、170℃のスペクトルは完全に25℃のスペクトルに戻ることから、この差は水によるものではないことは明白である。差スペクトルには数多くの官能基がオーバーラップしている。Painterらによれば、各吸収帯は以下のように各OH基に対応付けられる⁸⁾。

3 6 1 1	cm^{-1}	f r e e O H
3 5 1 6	cm^{-1}	O H-- π 水素結合
3 4 0 0	cm^{-1}	O H--O H 水素結合
3 3 0 0	cm^{-1}	O H--エーテル 水素結合
3 1 0 0 - 2 8 0 0	cm^{-1}	O H--N 水素結合

この対応表に照らして差スペクトルを評価すると、加熱によってO H--O H水素結合（3400 cm^{-1} ）及びO H--エーテル水素結合（3300 cm^{-1} ）が弱くなり、free O H（3611 cm^{-1} ）及びO H-- π 水素結合（3516 cm^{-1} ）が強くなっていることが判る。この結果から、図4.4 で推測されたB R炭以外の急激な吸熱速度の増加は石炭中の水素結合の解放、切断によると結論できる。

4.3.2 低温加熱処理した石炭の迅速熱分解

上述のように、B R炭以外の8種類の石炭において単純に150℃程度に加熱するだけで、その水素結合が切断もしくは緩むことが判った。そこで、この単純な石炭の前処理によって石炭の迅速熱分解挙動がどのように変化するかを検討した。

図4.6 に8種類の石炭をキューリーポイントパイロライザーを用いて前処理を伴わない場合の通常の熱分解(Py-1)と低温加熱処理した場合の熱分解(Py-2)それぞれの各生成物収率を比較した。全揮発分収率はC V, D C炭を除く全ての石炭で低温加熱処理によって増加し、特にT C, B A炭で3~4 wt%の増加となっている。タール収率もM W, T C, B A, H V炭で3 wt%程度の増加が認められた。これらの結果は、低温加熱処理、言い換えれば石炭内水素結合の切断、解放が熱分解時に全揮発分収率、タール収率を増加させる効率的な前処理法であることを示している。この前処理の効果は水素結合を多量に含む低品位炭ほど顕著である。

次に、全揮発分収率、タール収率が増加するメカニズムについて他の生成物収率と関連づけて考察した。炭化水素ガス及びCO, CO₂, H₂ ガス収率は前処理を行ってもほとんど変化しない。これとは反対に、H₂O 収率はM W, B A, T C炭で1~3 wt%前処理によって減少した。このことはタール収率の増加がチャー及びH₂O 収率の減少で補償されていることを意味する。H₂O は主として-OH 基の架橋形成反応によって生成するので、低温加熱処理による水素結合の切断、解放はこの架橋形成反応を抑制しているものと考えられる。この架橋形成反応が抑制された結果、本来チャーとして安定化する熱分解フラグメントがタールとして安定化したものと考えられる。

4.3.3 前処理温度の影響

石炭の低温加熱処理が、特にT C, B A炭において転化率、タール収率の増加に効果的であった。そこで、T C炭について低温加熱処理が熱分解生成物収率に及ぼす影響を詳細に検討した。図4.7 に低温加熱処理温度の影響を示す。熱分解温度は764 °Cとした。処理温度としては70, 100, 150°Cを選択した。前処理なしの場合の結果も比較のため図中に示す。100 °Cまでの処理温度では、その生成物収率は前処理なしの場合と全く同じであった。低温加熱処理が熱分解収率に効果をもたらすには150 °C以上の加熱が必要であることが判る。この結果は、図4.5のFTIRスペクトルの温度変化、図4.4 に示すT C炭の150 °C付近の急激な吸熱速

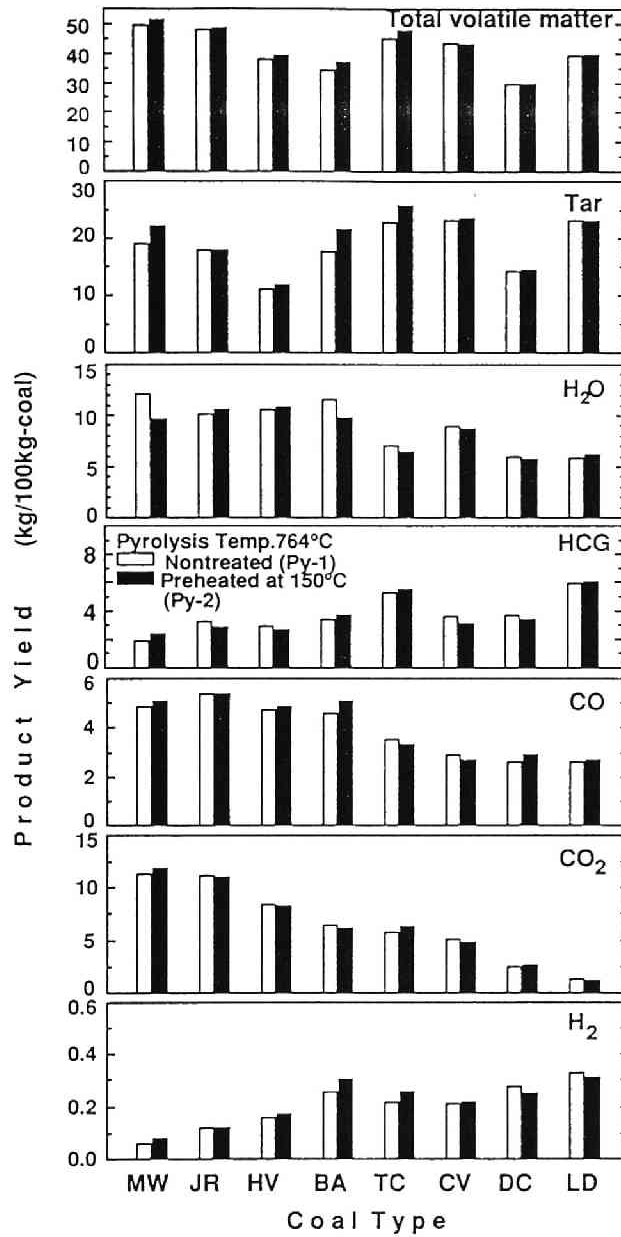


図4.6 熱分解収率に低温加熱処理の効果

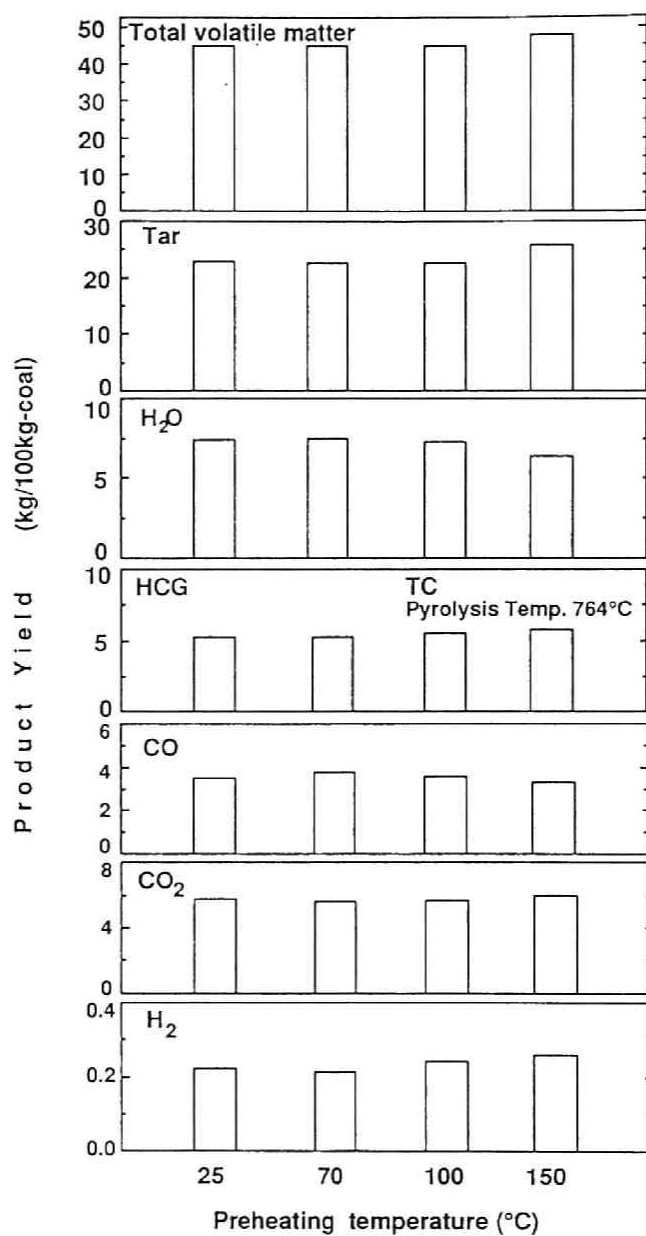


図4.7 熱分解収率に及ぼす低温加熱処理温度の影響

度の増加と対応している。この一致は全揮発分収率，タール収率の増加が熱分解前の低温加熱処理で水素結合を切断，解放することによってもたらされることを示している。

4.3.4 低温加熱処理による熱分解メカニズムの変化

水素結合を事前に切断，解放することが後に続く熱分解にどのような変化を与えているか検討するため，TC炭を150℃で低温加熱処理した試料の熱分解挙動を追跡した。図4.8に前処理の有無が生成物収率の熱分解温度による変化に及ぼす影響を示す。前処理の有無にかかわらず石炭は400℃付近から分解する。低温加熱処理炭のタール収率は未処理炭のそれと比較して600℃以上の温度域で約3 wt%大きかった。このタール収率の増加は、全ての温度域でチャー及びH₂O収率の減少によって完全に補償されている。この図より、石炭の低温加熱処理が500～600℃での熱分解反応に影響を与えていることが判る。これらの温度域では、-OH，-COOH，-C₂H₅等の官能基の分解によって架橋形成反応が進行する。従って、石炭の低温加熱処理はこれらの温度域で-OH基から水を生成する架橋形成反応を抑制しており、これがタール収率の増加に寄与したものと推察される。

以上の考察に基づいた低温加熱－迅速熱分解法のイメージを第1，2章で示した溶剤膨潤－迅速熱分解法と対比させて図4.9に示す。原炭の熱分解では、石炭内水素結合部位の脱水縮合反応によって水の生成を伴う架橋形成反応が進行する。このため、転化率，タール収率も少ない。反対に、溶剤膨潤－迅速熱分解法では膨潤前処理によって溶剤が水素結合を切断し、分子レベルで-OH基と溶剤が接触している。このため、溶剤から石炭への効率的な水素移行と石炭分子内水素移動によって転化率，タール収率が飛躍的に向上する。一方、低温加熱－迅速熱分解法では、低温加熱によって石炭内水素結合の一部が切断され、これがOH--OH基の脱水縮合による架橋の形成を抑制し、転化率，タール収率の増加をもたらす。この場合、溶剤膨潤法に較べ増加の割合が小さいのは、低温加熱と溶剤膨潤とで切断される水素結合の数が異なることと、低温加熱では溶剤からの水素供与がないことに起因する。しかしながら、低温加熱法は溶剤膨潤法に較べその前処理操作

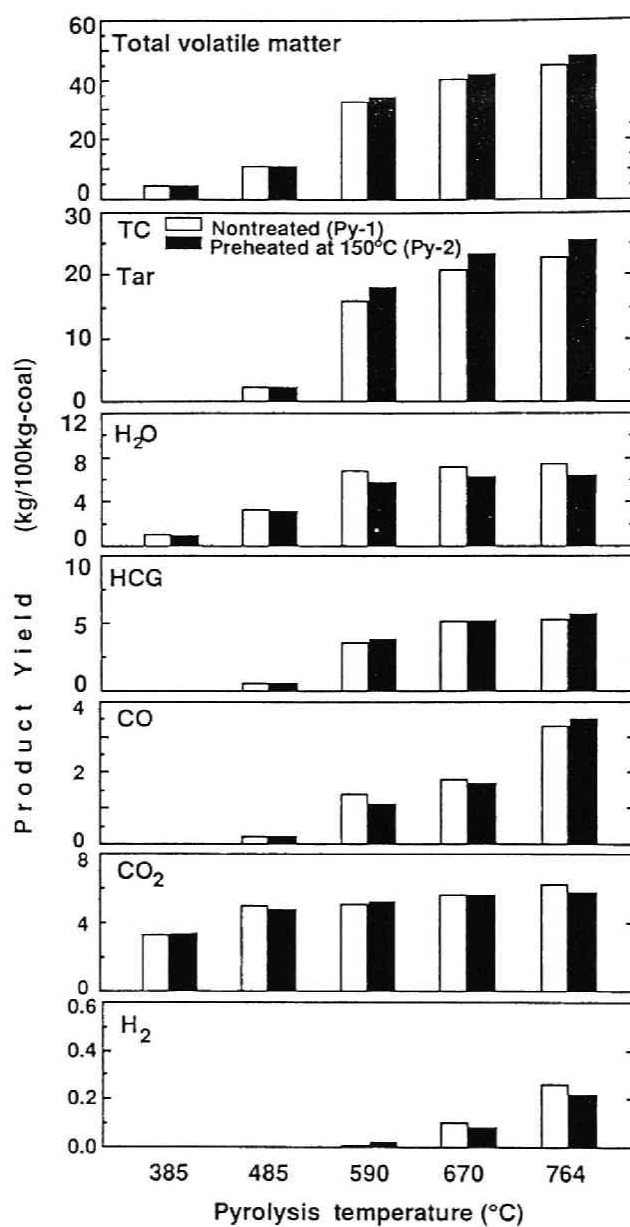


図4.8 T C 炭の迅速熱分解特性に及ぼす低温加熱処理の影響

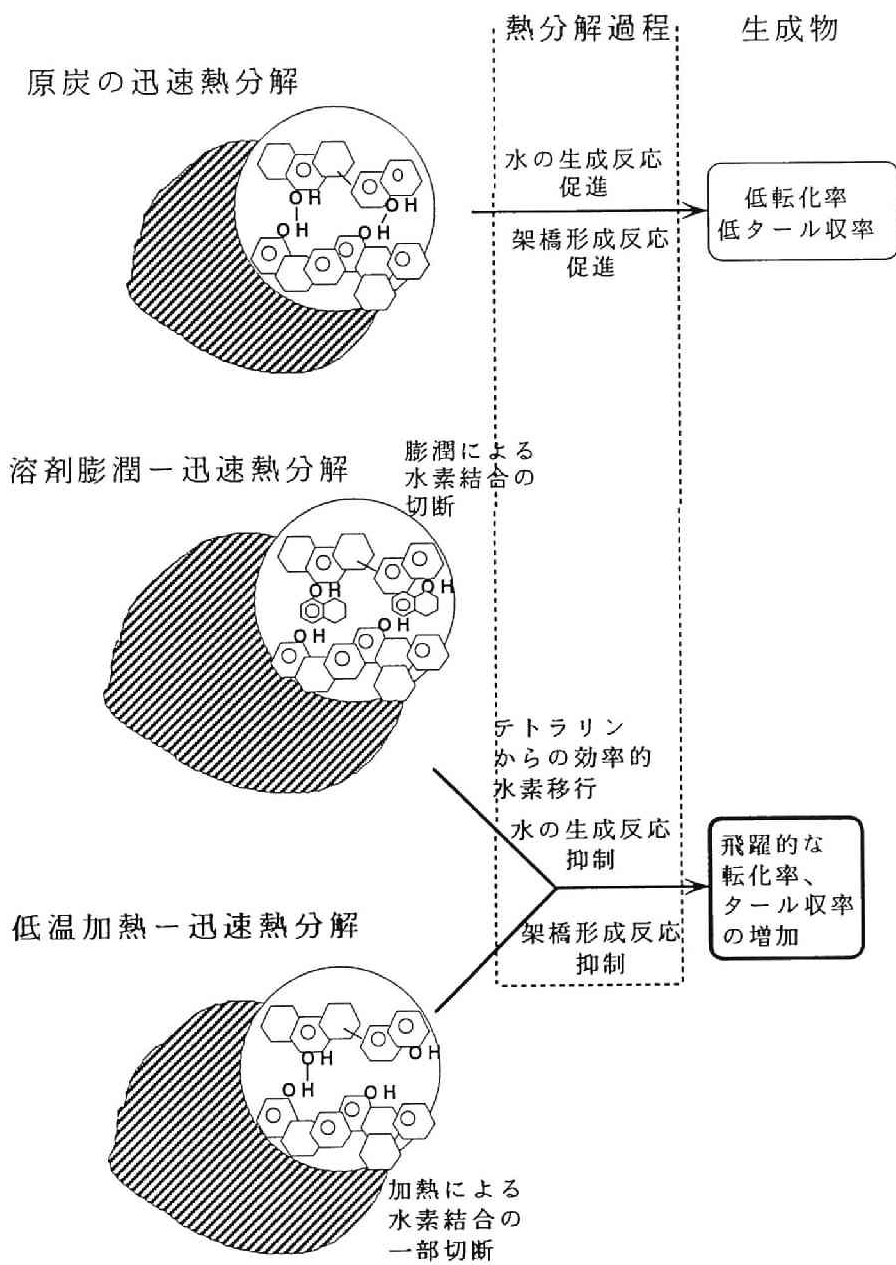


図4.9 各新熱分解法のイメージ

が非常に簡便で、実際のプロセスへの適用が容易であるという利点をもっている。

4.3.5 粒子落下型熱分解装置を用いた低温加熱処理炭の迅速熱分解

キューリーポイントパイロライザーを用いた実験では二次的気相反応が抑制されている。これは石炭の初期熱分解反応を追跡するには有用であるが、現実の操作では二次的気相反応が起こるため低温加熱処理の効果を確かめるには、現実に応じた熱分解装置で実験を実施する必要がある。そこで、図4.3 に示した連続式粒子落下型熱分解装置を用いてTC^{*}炭について低温加熱処理の効果を調べた。ここで、前処理はスクリーフィーダーを200℃に加熱し、石炭粒子がフィーダー内に滞留する1hの間に行った。

図4.10に加熱処理した場合としない場合の各熱分解収率を比較した。低温加熱処理炭から得られた全揮発分収率、タール収率は未処理炭のそれに比べ増加しており、実際のプロセスでも低温加熱処理が有効であることが判った。しかしながら、粒子落下型反応器で得られた生成物分布はキューリーポイントパイロライザーから得られるそれとはかなり異なった。

まず、低温加熱処理炭の炭化水素ガス収率は全ての温度で未処理炭の収率より大きい。水収率は650℃で小さく、750、850℃ではほとんど同じであった。一方、低温加熱処理炭のCO、CO₂、H₂収率は高温で未処理炭のそれと比較して大きくなっている。この増加はCO収率の増加による。これらの結果はキューリーポイントパイロライザーでの結果（図4.8）と全く異なっている。この装置による差は二次的気相反応に起因すると考えられる。すなわち、炭化水素ガス及びCO収率の増加は一部タール収率の減少と補償されている。低温加熱処理炭の初期熱分解で生成したタール量は未処理炭のそれに比べ大きいので、高温気相でのタールから軽質物への分解率も低温加熱処理炭の方がより大きくなる。水に関しては、その生成メカニズムは現在のところ明確ではないが、初期熱分解で生成したタールの二次的気相反応によって高温生成していると推定される。このため、低温加熱処理炭からの水収率が750～850℃で未処理炭からの水収率とほぼ同じになったものと思われる。

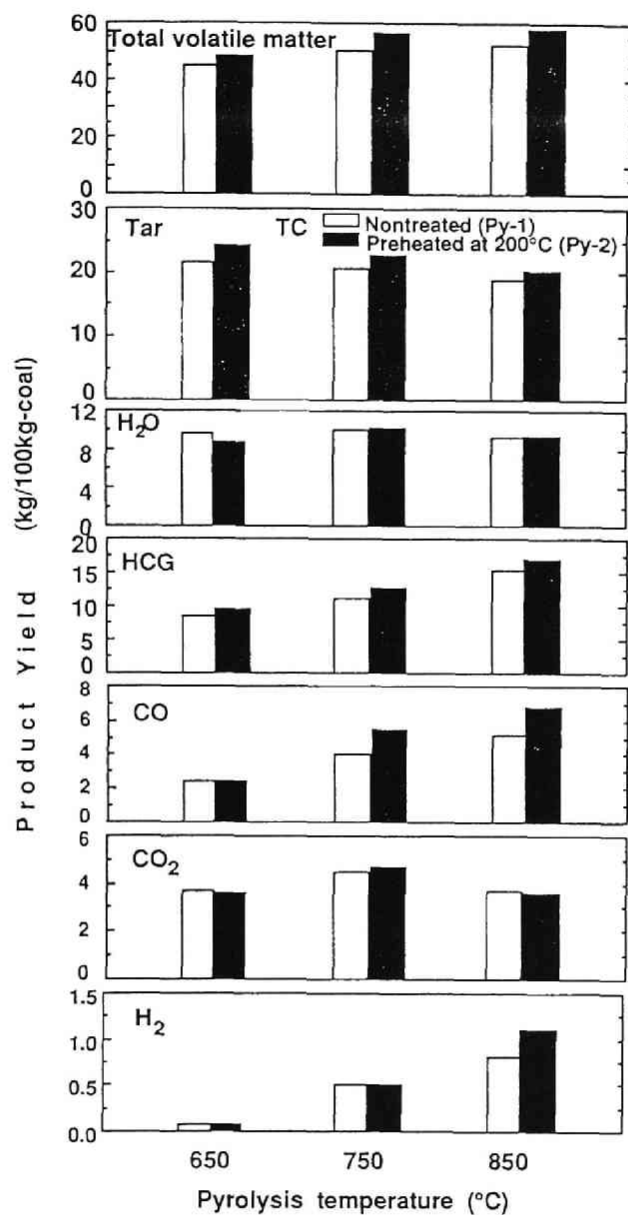


図4.10 連続式粒子落下型装置でのTC炭の熱分解収率に及ぼす低温加熱処理の効果

4.3.6 低温加熱処理がタールの質に及ぼす影響

以上のことから、熱分解前に低温加熱処理することによって、全揮発分収率、タール収率を増加できることが2種類の異なったタイプの熱分解装置で確かめられた。実際の操作では、石炭を熱分解前に乾燥する。低温加熱処理法はちょうど乾燥操作の拡張と考えて良い。例えば、本実験のように石炭がフィーダー内に滞留する間に簡便に実施すれば良いことが明らかになった。

しかしながら、低温加熱処理が有効か否かを判断するためにもう一つ考慮しな

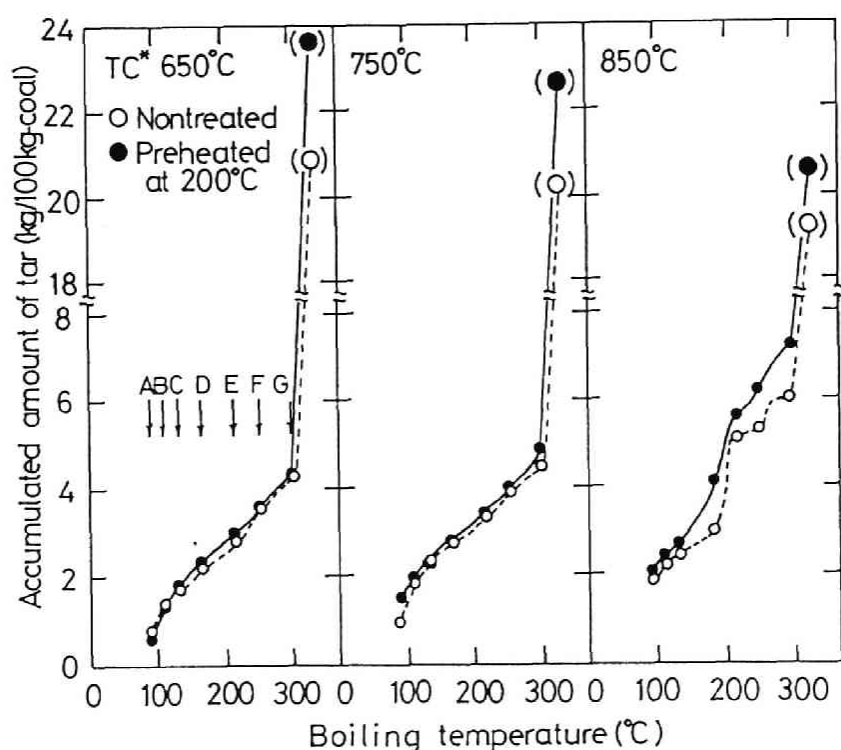


図4.11 低温加熱処理炭及び未処理炭からのタール成分の蒸留曲線の比較

A : ベンゼン, B : トルエン, C : キシレン, D : インデン
E : ナフタレン, F : 1-メチルナフタレン,
G : C₂-ナフタレン

ければならないことがある。それは、得られたタールの質であり、いくらタール収率が増加しても重質な生成物ばかりであるとあまり意味がない。実際、低温加熱処理では本来チャーとなる前駆体をタールとして回収しているの、かなり重質な生成物を含んでいると考えられる。

そこで、粒子落下型反応器で得られた低温加熱処理炭及び未処理炭からのタール成分を図4.11に比較した。図中の曲線は一種の蒸留曲線である。すなわち、低分子のものから累積したタール量を各成分の沸点 (T_b) に対してプロットしたものである。正確な蒸留曲線は $T_b = 300^\circ\text{C}$ までしか作成できなかったため、 $T_b > 300^\circ\text{C}$ の留分は全量から 300°C 以下の留分を差し引いた量に対応する。熱分解温度 $650, 750^\circ\text{C}$ では、低温加熱処理によって $T_b > 300^\circ\text{C}$ の高沸点留分のみ増加していることが判る。このため、これらの熱分解温度では低温加熱処理がそれほど魅力的でない。しかし、 850°C では1～2環化合物が低温加熱処理によってかなり増加している。これらの化合物は化学工業に大いに役立つものであり、高温における低温加熱－迅速熱分解法は有用化学物質の収率を増加させる魅力的かつ簡便な方法であることが明らかになった。

4. 4 結論

- ①石炭の非共有結合の低温加熱に伴う変化をDSC, FTIRを用いて検討し、低品位炭の水素結合は $100\sim 200^\circ\text{C}$ の低温で熱的に切断されることを明らかにした。
- ② $150\sim 200^\circ\text{C}$ の低温加熱処理は非共有結合を多く有する低品位炭で全揮発分収率、タール収率は3～4 wt%増加をもたらした。タール収率の増加の一部は水収率の減少と補償しており、低温加熱処理による非共有結合の切断が H_2O を生成する架橋形成反応を抑制することが明らかになった。
- ④連続式粒子落下型熱分解装置のスクリーフィーダー内で石炭を 200°C に加熱するという簡便な方法で太平洋炭を熱分解した。この結果、全揮発分収率、タール収率の増加とともに、ナフタレン等の有用物質がかなり増加し、低温加熱－迅速熱分解法が転化率、タール収率増加に有効であることが明らかになった。

【参考文献】

- 1)相田哲夫, 燃料協会誌, 70, 820(1991).
- 2)Larsen, J.W., Green, T.K., and Kovac, J., J. Org. Chem., 50, 4729(1985).
- 3)Mochida, I., Sakata, R., and Sakanishi, K., Fuel, 68, 306(1989).
4729(1985).
- 4)Liotta, R., Fuel, 58, 724(1979).
Liotta, R., Rose, K., and Hippo, E., J. Org. Chem., 46, 277(1981).
- 5)Chu, C.J., Cannon, S.A., Hauge, R.H., and Margrave, J.L., Fuel, 65, 1740(1986).
- 6)Ofosu-Asante, K., Stock, L.M., and Zabransky, R.F., Fuel, 68, 567(1989).
- 7)Miura, K., Mae, K., Asaoka, S., Yoshimura, T., and Hashimoto, K., Energy & Fuels, 5, 340(1991).
- 8)Painter, P.C., Sobkowiak, M., and Youtcheff, J., Fuel, 66, 973(1987).
- 9)Solomon, P.R., in Coal Structure; Gorbaty, M.L. and Ouchi, K., Ed., Adv. in Chem. Ser. 192, American Chemical Society: Washington, 1981, pp.95-112.
- 10)Lynch, L.J., Sakurovs, R. and Webster, P.J., Fuel, 67, 1036(1988).
- 11)Lynch, L.J., Webster, P.J., Sakurovs, R. and Barton, W.A., Fuel, 67, 579(1988).

第5章 溶剤蒸気同伴迅速熱分解による 生成物分布の制御とその溶剤膨 潤－蒸気同伴迅速熱分解プロセ スへの複合化

5. 1 緒言

前章までの検討で、溶剤膨潤－迅速熱分解法は石炭の初期反応を制御して、転化率、タール収率の増加させる有力な手段となりうることが判った。しかしながら、石炭の迅速熱分解はベンゼン、トルエン、キシレン（BTX）等の有用化学物質を得ることに一つの目的があり、タール中の有用化学物質の選択率を向上させる熱分解法を検討する必要がある。これを意図して高圧水素化熱分解を中心に、種々の熱分解装置を用いた研究が数多くなされてきている。例えば、松井ら¹⁾は豪州褐炭(Loy young)を気流層を用いて迅速に水素化熱分解し、7 MPa, 876 °Cでメタン32%, BTX 8 %, オイル2.7 %の収率を得ている。

一方、Tyler²⁾, Scottら³⁾による大気圧の水素下での褐炭の迅速熱分解では、600～650°Cで10%前後のタール収率が得られるものの、最大BTX収率は850 °Cでもせいぜい2%にすぎない。このことは、BTX収率を増加させるには高圧高温の水素が必要であることを示している。しかしながら、高圧水素化熱分解では、多量のメタンが同時に生成し、希望生成物を得るための生成物分布の制御は困難である。これは、水素分子が十分な速度で解離する900 °C以上の温度ではメタン生成の反応にしか水素ラジカルが作用しないためである。

より柔軟に生成物分布を制御すべく、Scottら³⁾, Xu^{4,5)}らによって大気圧の水素雰囲気での石炭の触媒接触熱分解の研究も実施されているが、特定の生成物収率を増加させるには至っていない。

さらに、水素にかわるガスからのラジカルの供与を意図して、前章でも述べたように、メタンガス雰囲気^{6,7)}, 水蒸気⁸⁾, CO⁹⁾各雰囲気での石炭の迅速熱分解

も実施されているが、供給ガスの分解速度が希望成分の生成速度と合致しないため、それほど目立った効果は認められていない。

過去の数多くの研究により、ある特定の生成物収率を最大たらしめる熱分解条件が存在することが示されている。たとえば、熱分解温度を固定した場合、ガス滞留時間の増加とともに生成物分布は低分子にシフトする。また、ガス滞留時間を固定した場合、熱分解温度の増加とともに生成物分布は低分子側にシフトする。Greene¹⁰⁾ は粒子落下型及び気流層型反応器により、North Dakota ligniteを水素 7 MPa , 850 °C で迅速に熱分解し各生成物の最適滞留時間を検討している。これによれば、最適滞留時間はそれぞれ重質タールで 0.10 秒, オイルで 1 秒, B T X で 3 秒と結論している。これらの考察は、特定成分の収率を増加するには、ガス相からのラジカル供与をその成分の生成速度に合致させること、すなわちラジカル供与速度が合致する物質を選択することが鍵になることを示唆している。

本研究では外部からの効率的ラジカル供与によって石炭の熱分解反応を制御し生成物分布を制御する簡便な新熱分解法として、各種溶剤蒸気を同伴させた雰囲気中で石炭を迅速熱分解する方法を提出した。この方法では溶剤種を変えることによって、ラジカル供与の量とタイミングを幅広く変化させることができる。提出した方法の妥当性を調べるため、連続式気流層型反応器を用いて豪州褐炭を種々の条件のもと迅速熱分解し、石炭の迅速熱分解における生成物制御の指針について検討を加えた。さらに、転化率, B T X 収率を同時に大幅に増加させる方法として、第 1, 2 章で述べた初期熱分解反応を効率的に制御する溶剤膨潤迅速熱分解法とここで提出する溶剤蒸気同伴迅速熱分解法を複合化した溶剤膨潤-蒸気同伴迅速熱分解法の可能性についても検討を行った。

5. 2 実験

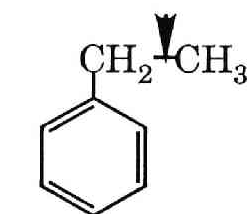
5.2.1 試料

石炭は豪州褐炭の Morwell 炭(MW)を 74~120 μ m に微粉碎, ふるい分けしたも

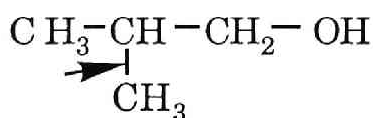
のを1昼夜110℃で乾燥したのち使用した。MW炭の物性を表5.1に示す。溶剤は解離エネルギーの大きさを考慮して、エチルベンゼン（EB），2-メチル-1-プロパノール（2M1P），テトラリン（Tet.），及びメタノール（MeOH）の4種類を選択，使用した。また、二次的気相反応の様子を調べるためのタールのモデル化合物として1-メチルナフタレンを用いた。各溶剤の構造式及びその解離エネルギーを下に示す。一方、溶剤膨潤炭の調製は第1章に示したのと同様の方法で行い、MW炭を100℃でテトラリンにより膨潤した。この時、溶剤含浸量は、溶剤蒸気中の熱分解結果と比較できるよう20%に調製した。

表5.1 使用したMorwell炭の物性

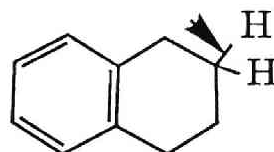
	工業分析値(wt%)			元素分析値(wt%, daf)				
	FC	VM	ASH	C	H	N	S	O
Morwell(MW)	48.2	50.3	1.5	67.1	4.9	0.6	0.3	27.1



Ethylbenzene
264 kJ/mol



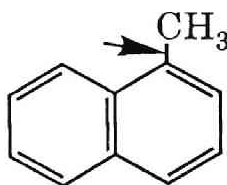
2-methyl-1-propanol
305 kJ/mol



Tetralin
345 kJ/mol



Methanol
378 kJ/mol



1-methylnaphthalene
349 kJ/mol

使用した溶剤の構造式と結合解離エネルギー

5.2.2 連続式気流層熱分解装置による石炭の迅速熱分解

図5.1 に実験装置の概略図を示す。反応器は外径 1/4inch, 長さ 3.3mのステンレス製のスパイラル管（スパイラル径 0.040m）を使用した。加熱は、内径が 0.080 m, 全長 1 m（加熱長 0.9m）を4分割した電気炉を用いて、反応管の長さ方向の温度が均一になるようにした。石炭粒子は4 l/minの窒素とともに0.02 kg/h程度の速度でホッパーからテーブルフィーダーによって反応管へ供給される。一方、溶剤蒸気はマイクロポンプによって0.004 kg/hの速度で蒸発器へ送られ、そこで蒸気として反応器入口で石炭粒子と混合される。反応器に供給された石炭粒子は、反応器下部へ気流搬送される間に非常に速い昇温速度で熱分解される。石炭粒子の反応管内滞留時間は約2秒と推定された。固体生成物のチャーは反応管下部に設けたサイクロンでタール、ガス生成物と分離され、チャー捕集器で完全に捕集される。タール及び凝縮性ガス生成物は氷水及びドライアイス-メタノールのトラップで完全に捕集される。一方、非凝縮性ガス生成物は石鹼膜流量計で出口流量を測定後、一部をガスバッグでサンプリングして組成分析を行った。タール及びチャー収率は捕集器、トラップの重量変化から算出した。この溶剤蒸気を同伴した石炭の迅速熱分解中には、溶剤蒸気も同時に熱分解される。そこで、溶剤蒸気の熱分解収率への寄与を調べるため、溶剤蒸気のみを上述と同様の方法で供給し熱分解を実施した。さらに比較のため、石炭の窒素気流中での迅速熱分解も実施した。全ての実験で物質収支は98~103 %以内であった。

5.2.3 生成物の分析

ガスバッグでサンプリングした非凝縮性ガス生成物はボラパックQカラムを備えたガスクロマトグラフ無機ガス及び炭化水素ガスの定量を行った。タール成分はOV-17もしくはOV-101 カラムを備えたGC-MS及びガスクロマトグラフ（FID）でその主成分（メタノール、2-メチル-1-プロパノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、インデン、テトラリン、ナフタレン、1-メチルナフタレン、フェナントレン、アルキルフェナントレン）を同定、定量した。また、液状生成物中の水収率は、Karl Fischer水分計を用いて定量した。

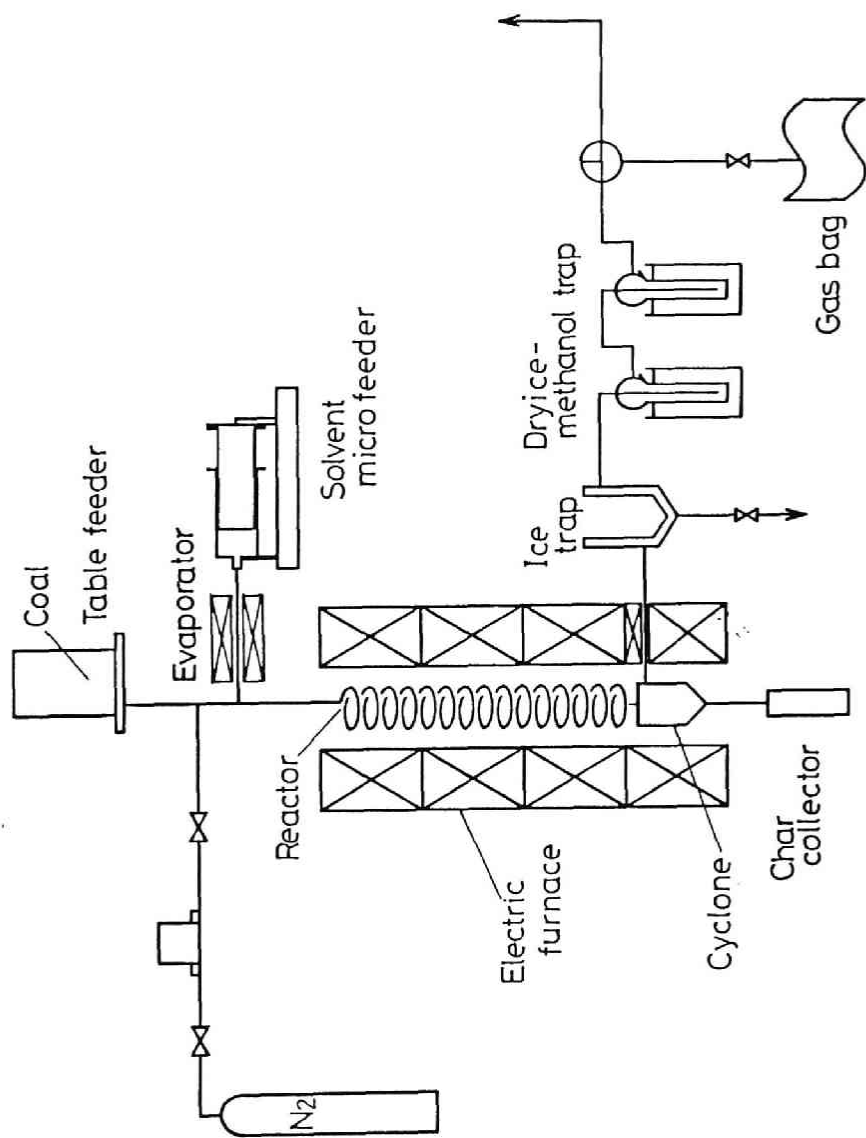


图5.1 連續式氣流層型熱分解裝置概略圖

5. 3 結果と考察

5.3.1 溶剤蒸気の迅速熱分解

ここで提出した溶剤蒸気同伴雰囲気での石炭の迅速熱分解は、溶剤蒸気からの効率的なラジカルの供与による反応制御を意図している。このため、溶剤の熱分解によって生成するラジカル種、ラジカル量等の特性を把握しておくことは重要である。そこで、まず各溶剤蒸気のみを供給し迅速熱分解した時の各溶剤蒸気の熱分解生成物及びその収率の熱分解温度による変化を追跡した。図5.2 に、上からエチルベンゼン (E B), 2-メチル-1-プロパノール (2 M 1 P), テトラリン (T e t.), メタノール (M e) の順にその熱分解収率を示した。

E B 蒸気は650 °Cですでに半分近く熱分解し、750 °Cでほぼ完全に分解する。この時の主生成物はベンゼン、トルエン、スチレン (B T S) でその収率は750 °Cで最大値をとった。これは、E B の結合で最も弱いアルキル側鎖のC-C結合やC-H結合が分解し、脱アルキル、脱水素反応が起こってB T X, 炭化水素ガス、水素を生成することを示している。この結果は、Renら¹¹⁾, Poustsma¹²⁾ の報告と一致している。

次に2 M 1 P 蒸気の場合、その熱分解挙動はE B 蒸気に比べ、約70°Cほど高温へシフトした形をとる。すなわち、700 °C付近から急激に分解し始める。2 M 1 P 蒸気の熱分解でもう1つの特徴は、2 M 1 P が直鎖状のアルコールであるため、数多い種類のラジカルを放出し、無機ガスから炭化水素ガスまで多くのガスを生成している点である。

テトラリン (T e t.) 蒸気は650 °Cではほとんど分解せず、800 °C程度から分解が激しくなる。このとき主生成物はナフタレン、水素であり、実験した温度範囲での主反応はテトラリンからナフタレンへの脱水素反応であることが判る。最後に、メタノール (M e) 蒸気は低温域ではほとんど分解せず、850 °Cで約60 %が分解し、CO, H₂O, H₂ 及びメタンを生成する。

これらの結果を全体的に眺めると、溶剤蒸気の結合解離エネルギーの大きい溶剤ほど分解が高温側へシフトしていることが判る。今、各溶剤は純物質を使って

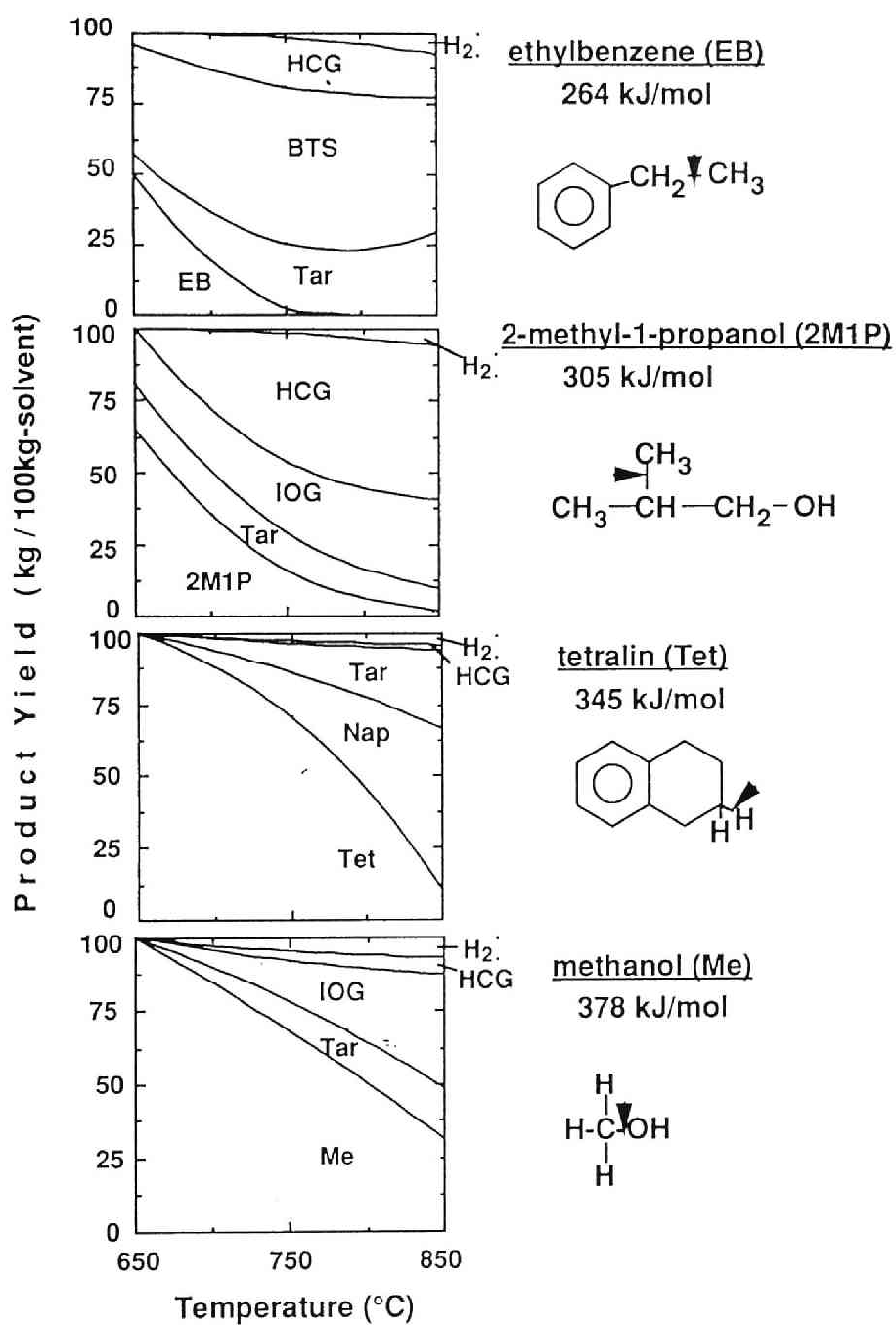


図5.2 各溶剤蒸気の熱分解特性

いるので、その分解はある一定の温度で急激に起こる。そこで、熱分解率が50%となる温度を溶剤の結合解離エネルギーに対してプロットした。図5.3 に示すように、両者には良好な相関があり、熱分解温度は溶剤解離エネルギーの増加とともに直線的に増加する。

このように、溶剤蒸気の熱的分解は、その溶剤の結合解離エネルギーに支配され、ここで使用した各溶剤のラジカルが活発に生成し始める温度はそれぞれ、E Bで $\sim 700^{\circ}\text{C}$ 、2 M 1 Pで $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、T e t. で $750\sim 850^{\circ}\text{C}$ 、M eで 850°C 以上であることが判った。これは、溶剤蒸気の選択に解離エネルギーが大きな指標になることを示している。

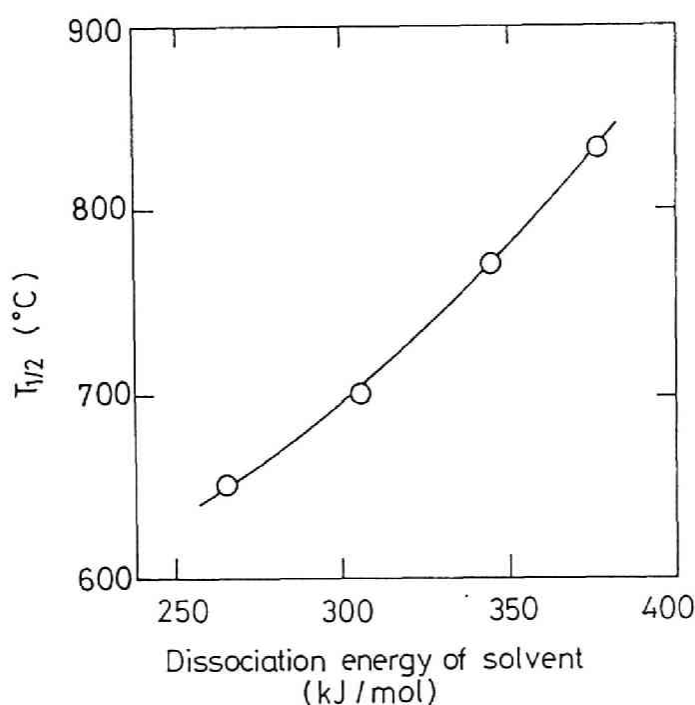


図5.3 溶剤蒸気の熱分解率50%の温度と溶剤の結合解離エネルギーの関係

5.3.2 窒素気流中での迅速熱分解

図5.4 にMW炭を窒素ガス雰囲気中で迅速に熱分解した時の各生成物収率の熱分解温度による変化を示す。チャー収率は熱分解温度の上昇とともに単調に減少し、850℃では転化率が約50%に達している。反対に、CO、CO₂ 収率は温度とともに上昇している。また、炭化水素ガス（HCG）、BTX、H₂ 収率は750℃以上で急激に増加している。タール収率は650℃付近で最大値をとり、それ以上の高温になると減少してくる。また、最大タール収率は18wt%で、キューリーポイントパイロライザーを用いて得られた650℃における初期熱分解によるタール収率とほぼ同じであった。しかしながら、高温域でのタール収率はキューリーポイントパイロライザーでのタール収率19wt%と較べかなり下回っている。これは、700℃以上の温度域で、初期熱分解タール生成物の高温気相での分解反応が進行していることによる。この結果から窒素気流中でのMW炭の熱分解では、BTX収率は高々4 kg/100kg-coal 程度しか得られないことが示唆される。このように、気流層での石炭の熱分解は、初期熱分解特性に加えて高温気相での二次的気相反応も同時に進行し、各生成物で最適の熱分解温度が存在することが判った。その最適温度は、タール生成物では650℃付近、炭化水素ガスでは850℃以上となり、低分子の生成物ほど高温側に最適温度がシフトしていることが判る。

5.3.3 溶剤蒸気同伴雰囲気での石炭の迅速熱分解

溶剤蒸気からの効率的なラジカル供与によって、石炭の迅速熱分解反応（初期熱分解、二次的気相反応）を制御し、生成物分布をシフトできるか否かを検討するため、先に示した4種類の溶剤蒸気を含む窒素気流中でのMW炭の迅速熱分解を実施した。同伴した溶剤蒸気の割合は供給石炭量あたり20wt%一定とした。

図5.5a,bに各溶剤蒸気雰囲気中で熱分解したときの生成物収率と窒素気流中での生成物収率のまとめを示した。ここで、図中の収率は全て無水無灰炭100 kg基準で表現してある。黒塗りのバーは溶剤蒸気同伴時の収率を、白ぬきのバーは窒素気流中での収率を、網掛けのバーは溶剤蒸気のみを窒素気流中で熱分解した時の

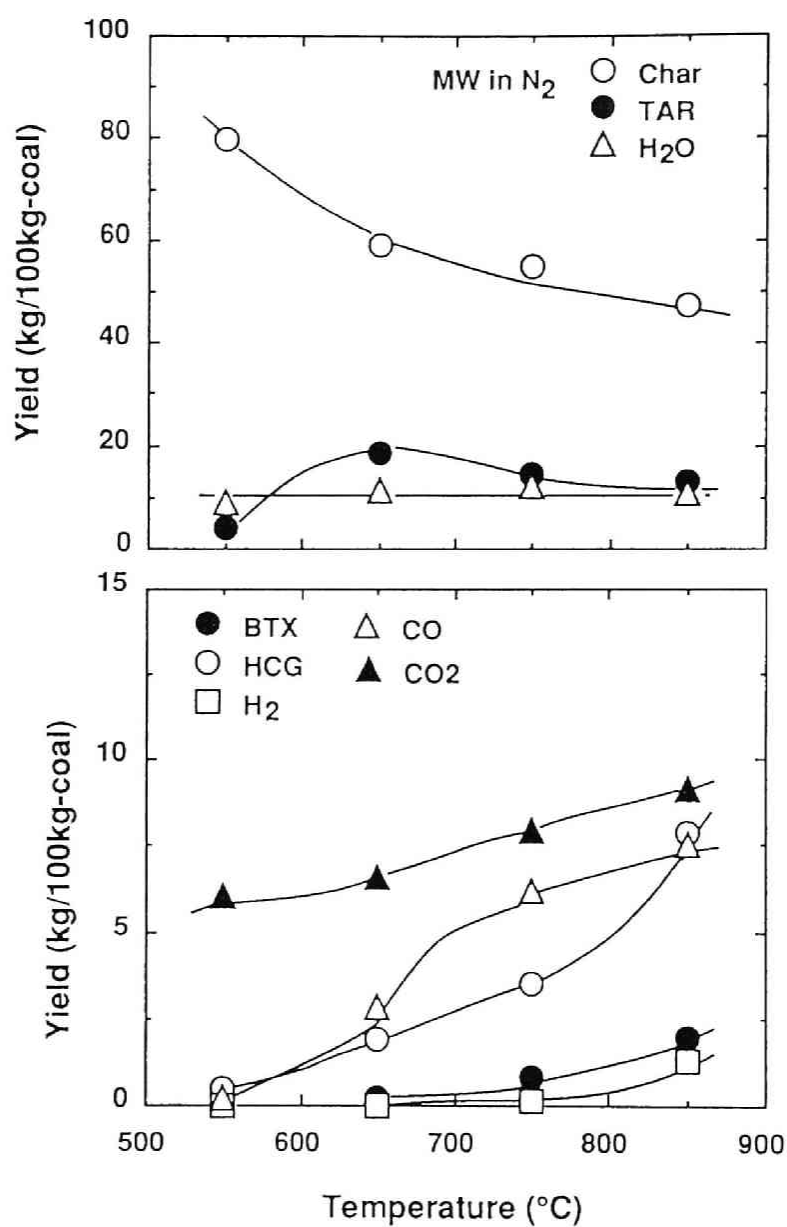


図5.4 窒素気流中でのMW炭の迅速熱分解結果

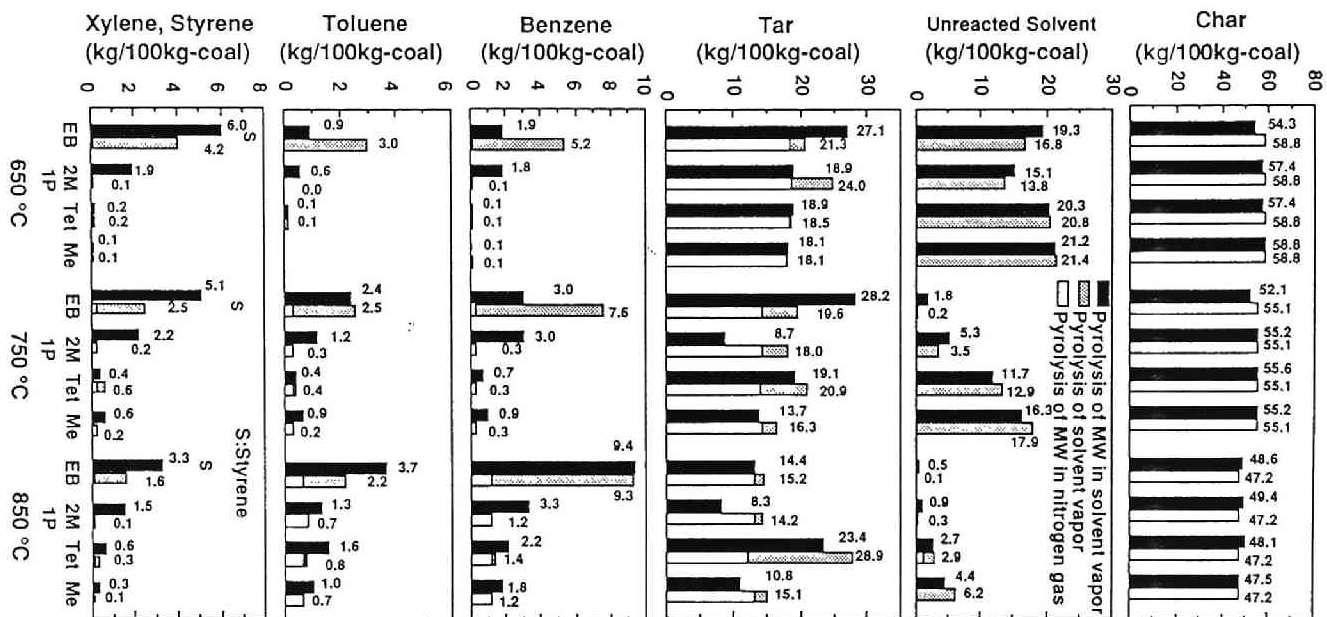


図5.5a 各種溶剤蒸気同件雰囲気でのMW炭の迅速熱分解結果

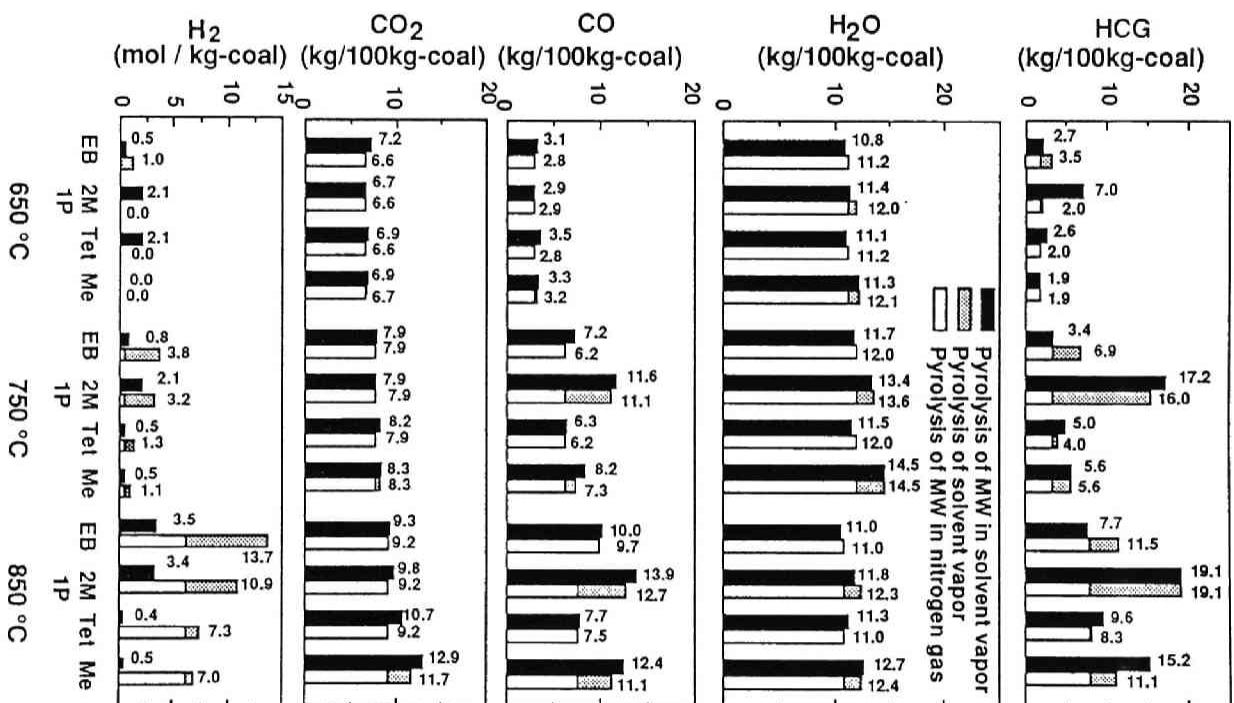


図5.5b 各種溶剤蒸気雰囲気でのMW炭の迅速熱分解結果

収率を示す。このとき、供給溶剤蒸気量は石炭を共存させた場合と同量にした。これより、溶剤蒸気同伴の効果は、溶剤蒸気同伴時の収率（黒塗りバー）と、窒素気流中の収率（白ぬきバー）及び溶剤蒸気単独の収率（点綴バー）の和を比較することで判る。すなわち、両者が同じであれば、溶剤蒸気と石炭もしくは熱分解生成物との相互作用がないことを意味する。以下に、これらのデータから各溶剤蒸気下で特徴的な現象を抽出し議論する。

まず、EB蒸気が大きく影響を及ぼした生成物について図5.6に示した。ここで●印は蒸気同伴中の石炭の熱分解収率で、○印は窒素気流中の石炭の熱分解収率と溶剤蒸気単独の熱分解収率の和である。両者を比較して、650, 750℃で明らかにチャー収率が減少し、その減少量は3~4.5kg/100kg-coalに達している。これは、この熱分解温度域でEB蒸気存在によりチャー生成反応が抑制されていることを示している。言い換えれば、エチルベンゼン蒸気からのラジカル供与速度がチャー生成速度と合致していることを意味している。EB蒸気中での他の大きな変化はタール収率の増加であり、その増加量は750℃で8 kg/100kg-coalに達している。このチャー、タール収率の変化に対応して、ベンゼン、トルエン、

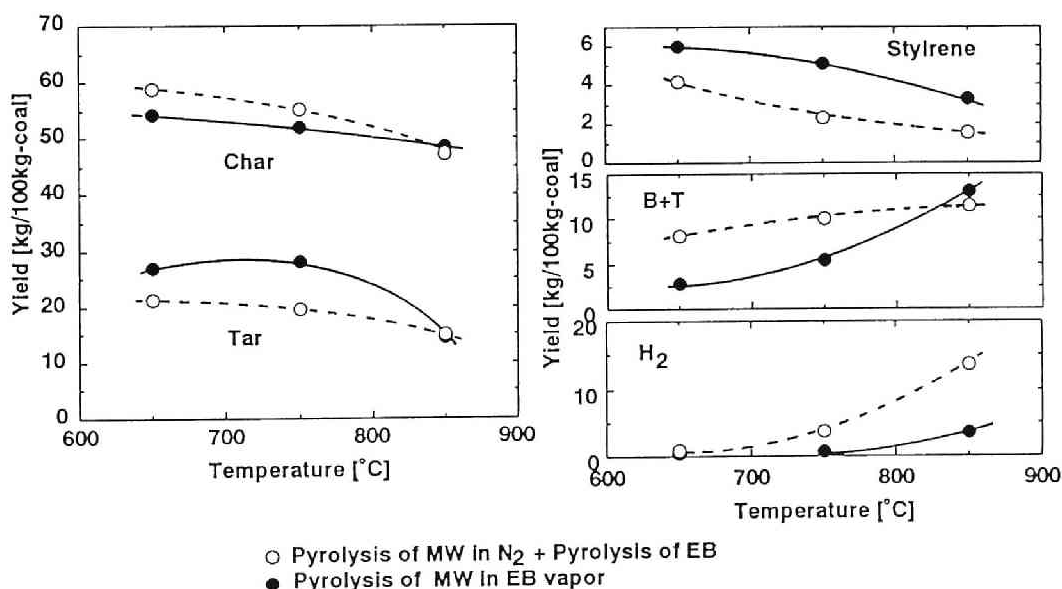


図5.6 EB蒸気が生成物収率に及ぼす影響

炭化水素ガス、水素ガス収率が減少し、反対にスチレン収率が増加している。これらの結果は石炭の共存によりE Bの脱アルキル反応が抑制され、反対に脱水素反応が促進され、これがチャー収率の減少、タール収率の増加に寄与していることを示している。一方、850℃ではチャー収率には変化がなく、トルエン、水素収率が増加している。また、炭化水素ガス収率は全温度域で減少し、 CO 、 H_2O 、 CO_2 収率はほとんど変化がなかった。以上E B蒸気中では、650～750℃の熱分解温度でE B蒸気から生成する $\text{H}\cdot$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ のようなラジカルが効率的にタールフラグメントに供与されていることが判る。この温度は、図5.2に示したE B蒸気からのラジカルの生成温度と一致している。

次に、2M1P蒸気中での結果と窒素気流中での結果を比較すると、全温度域でチャー収率にはほとんど変化がない。一方、750℃以上でタール、水素ガス収率が減少し、それを補償してBTX、炭化水素ガス収率が増加している。特に、効果があったBTX収率の比較を図5.7に示した。BTX収率は全温度域で窒素気流中に較べ飛躍的に増加していることが判る。750℃において、ベンゼン、トルエン、キシレン収率はそれぞれ3.0、1.2、2.2 kg/100kg-coal（図3.5a）となり、BTX収率で6.4 wt%に達している。この値は窒素気流中の約5倍に相当する。図5.2から明らかなように、2M1P蒸気の熱分解では、BTXは生成しな

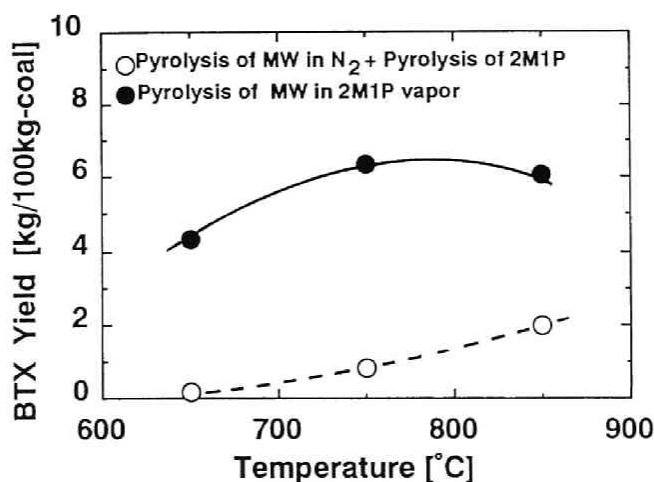


図5.7 2M1P蒸気がBTX収率に及ぼす影響

いので、この増加は石炭からのタール生成物の二次的気相反応によってもたらされたものと考えられる。MW炭のような褐炭の場合、高圧水素下の熱分解でもBTX収率は高々2wt%である^{3,4,5)}ことを考えると、750, 850℃において6wt%、タール中の選択率にして約40%のいう値は飛躍的な増加といえよう。このように、2M1P蒸気は750~850℃で効果的にラジカルを供与しており、この温度域は図5.2に示した2M1P蒸気からのラジカル放出が活発になる温度と一致している。

Tet. 及びMe蒸気中での炭化水素ガス(HCG)収率に及ぼす蒸気同伴の影響を図5.8に示す。Tet. 蒸気中では、750℃程度から高温でHCGが増加している。この時BTXも増加し、反対に水素ガスが減少している(図3.5)。図5.2に示すように、750~850℃付近でテトラリンからナフタレンへの脱水素が活発に起こるので、この水素ラジカルがタールを水添し、BTX、炭化水素ガスに変換したものと考えられる。

Me蒸気中の生成物分布の影響は図5.8に示すように、高温側へシフトし、生成物分布も低分子の方にシフトしていた。すなわち、Me蒸気中ではTet. 蒸気中に比べ、タール、BTX収率が減少し、炭化水素ガス(主にメタン)が増加

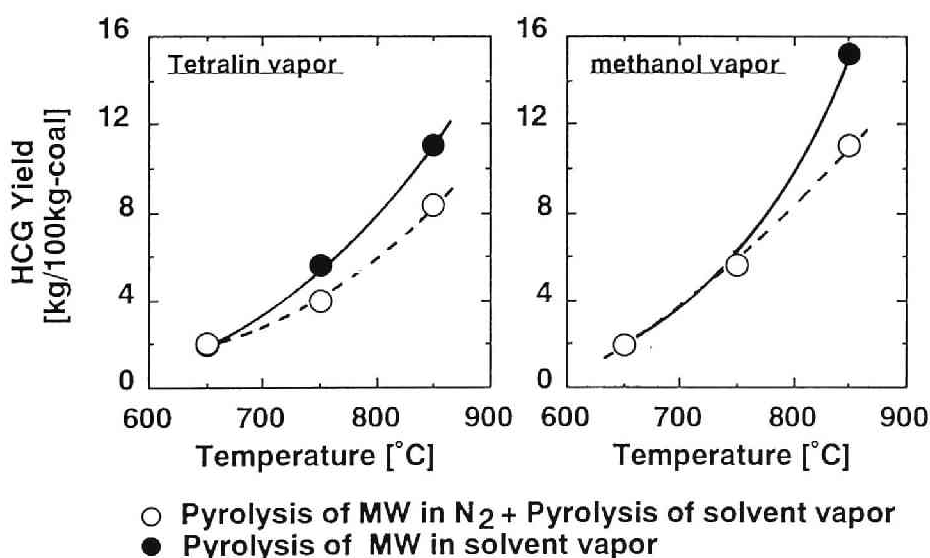


図5.8 Tet., Me蒸気が炭化水素ガス収率に及ぼす影響

している。これは、メタノールから生成されるラジカルがより低分子の前駆体に作用していることを示している。

5.3.4 溶剤蒸気中での石炭の熱分解メカニズム

以上、2 M 1 P 蒸気中でMW炭を迅速熱分解することで、B T X 収率を6.4kg/100kg-coal(タール中の選択率40%)まで飛躍的に増加させることに成功した。このB T Xの飛躍的な増加はタール、ガス収率の減少によって補償されている。これよりB T Xの増加は2 M 1 P 蒸気から生成するラジカルによるタールの二次的気相反応によってもたらされたと推定される。そこで、そのような気相反応が実際に起こっているか否かを調べるため、タールのモデル化合物として1メチルナフタレン(1 MN)を用い、2 M 1 P 蒸気中、750℃で迅速熱分解した。図5.9で1 MN、2 M 1 Pそれぞれ単独で熱分解した場合と1 MN-2 M 1 P混合蒸気の熱分解結果を比較している。ここで、各収率は各モデル化合物100 kg基準で表してある。図5.5a,bと同様に、黒塗りのバーは1 MN-2 M 1 P混合蒸気の収率を、白ぬきのバーは1 MN単独で熱分解した時の収率を、網掛けのバーは2 M 1 P 蒸気のみを熱分解した時の収率を示す。2 M 1 P 蒸気の存在で1 MNの分解が18.9kg/100kg-coal 促進されており、ベンゼン、トルエン、キシレン、炭化水素ガス、水素収率が増加している。B T X 収率は9.2kg/100kg-coalに達し、1 MN 単独の場合の30倍以上の収率となっている。これらの結果から、2 M 1 P 蒸気中の石炭の熱分解でのB T X 収率の増加が明らかに2 M 1 P 蒸気から生成されるラジカルがタールフラグメントに作用してもたらされたものであることが判る。

また、T e t. , M e 蒸気中での石炭の熱分解におけるB T Xと炭化水素ガス収率の増加もタール収率の減少によって補償されており、これらは各溶剤蒸気から生成されたラジカルとタールの二次的気相反応によりもたらされたと考えられる。

このように、溶剤蒸気中での石炭の熱分解はタール、B T X、炭化水素ガスの生成物分布を大きく変化させ得ることが明らかになった。これは、溶剤蒸気が主に二次的気相反応に影響を与えていることを示している。しかしながら、エチル

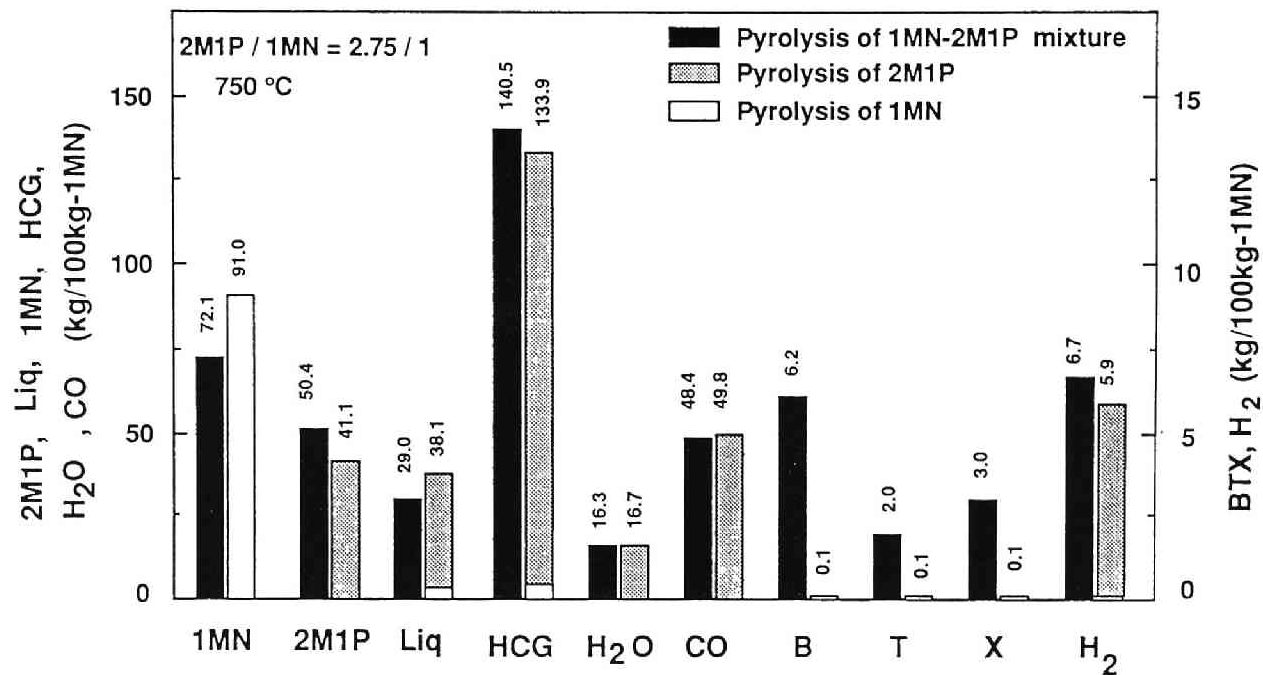


図5.9 モデル化合物の2M1P蒸気中での迅速熱分解結果

ベンゼン蒸気中、650～750℃で石炭を熱分解することによってチャー収率をも減少させ得ることも示された。Fongら¹³⁾，林ら¹⁴⁾は、石炭熱分解の初期段階で多量の高分子留分が生成し、約1 s程度でチャーとして安定化すると報告している。このことは、溶剤蒸気からのラジカル供与速度が物理的にも化学的にも十分速ければ、溶剤蒸気が初期熱分解反応場に関与できることを示している。図5.2よりEB蒸気はタール前駆体が多量に生成する650℃付近で十分その分解速度が速い。よって、EB蒸気から生成したラジカルの一部は石炭粒子内のタール生成反応に寄与したものと判断される。ただ現状では、どのようなラジカル種が供与されたかは特定できない。この考えに基づけば、2M1P，Tet．蒸気でもその程度は小さいかも知れないが、チャー収率の減少に寄与するように思えるが、実際はチャー収率の減少は認められない。これは、2M1P，Tet．蒸気から活発にラジカルが生成される熱分解温度では、タール前駆体の生成及び安定化速度とも加速されるので、蒸気からラジカル生成速度がタール安定化速度に合致できないことによると考えられる。

5.3.5 石炭の迅速熱分解における生成物分布制御の指針

溶剤蒸気を単に石炭に同伴させるだけで、溶剤種を適切に選べば、転化率、液収率の増加からBTX，各炭化水素ガス収率の選択率，収率の増加まで幅広く生成物分布を変え得ることが明らかになった。しかしながら、実際に、反応設計する場合、どのような溶剤を選択し、どのような熱分解温度を設定すれば良いかを決定する必要がある。そこで、ここではこれまで実験で得られた知見をもとに石炭の迅速熱分解反応の制御の指針を検討する。

図5.5a,bで認められた大幅な生成物分布の変化は溶剤蒸気からのラジカル（特に水素ラジカル）の供与速度に依存する。そこで、図5.10に各溶剤蒸気から石炭フラグメントへ移行したH・ラジカル量と溶剤の解離エネルギーの関係を熱分解温度をパラメータとしてプロットした。H・ラジカル移行量は次に示す式(5.1)によって算出した。

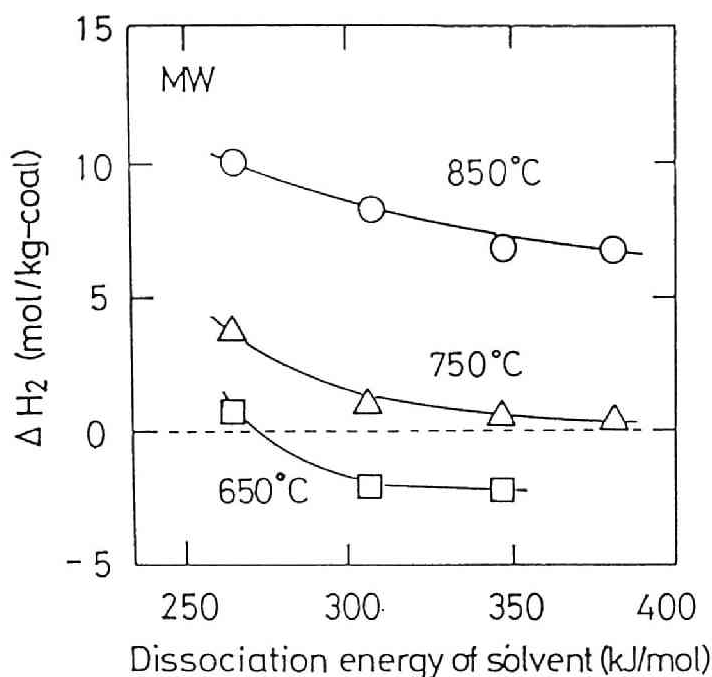


図5.10 各溶剤蒸気からの水素ラジカル移行量の熱分解温度による変化

$$\begin{aligned} \Delta H_2 \text{ (mol/kg-coal)} = & \text{(石炭の熱分解による } H_2 \text{ 収率)} \\ & + \text{(蒸気のための熱分解による } H_2 \text{ 収率)} \\ & - \text{(蒸気中での石炭の熱分解による } H_2 \text{ 収率)} \quad (5.1) \end{aligned}$$

どの溶剤系でもH・移行量は750℃程度から活発になり、温度とともに増加し、有効にタール前駆体へ移行していることが判る。また、結合解離エネルギーの小さな溶剤（分解しやすい溶剤）ほど低温から多くH・が移行しているおり、H・ラジカルの移行は、タール前駆体のラジカル受容能と溶剤のラジカル供与能に支配されていることが判る。また、この図から溶剤選択の指針として溶剤蒸気の結合解離エネルギーが有効であることが示唆された。

そこで、図5.11にタール、BTX、メタンの各生成物に対して、その収率と熱分解温度、溶剤蒸気の結合解離エネルギーの関係を3次元プロットし直した。タ

ール収率は低熱分解温度、低解離エネルギー側に単調に増加している。また、B T X収率は750℃付近、300 kJ/mol付近の解離エネルギーで最大値をとる。さらに、最も低分子生成物のメタンは高温、高解離エネルギー側へ単調増加する結果が得られた。一方、熱分解収率に最も影響を与える因子として石炭そのものの熱分解特性があり、図5.4に示したように各生成物に対して最適の熱分解温度が存在する。これが、石炭の熱分解反応の制御を困難にしている1つの原因で、我々がアプローチできる手段としては、各生成物に最適の熱分解温度で如何にラジカルを供与できるかということしかない。以上の知見から、石炭の迅速熱分解における生成物制御によって希望成分の収率を増すには、その成分の前駆体が生成する温度と溶剤蒸気が分解、ラジカルを放出する温度がマッチングするように溶剤種及び熱分解温度を選べば良く、その溶剤選択の指針として溶剤の解離エネルギーが有効であることが明らかになった。

5.3.6 テトラリン膨潤炭の迅速熱分解

第1, 2章で提出した溶剤膨潤法はキューリーポイントパイロライザーによるバッチ式反応器でしかその妥当性を検証しておらず、増加した液状成分の組成も検討していなかった。そこで、溶剤膨潤法と溶剤蒸気同伴法の複合化を検討する前に、まず連続式粒子落下型装置による溶剤膨潤炭の迅速熱分解を実施し、溶剤膨潤法が連続熱分解装置でも有効であるか否かを検討した。図5.12a,bに、各生成物収率をキューリーポイントパイロライザー(CPP)の結果と対比させて示した。図中の各収率は全て石炭100 kg基準でプロットされており、○印は膨潤炭を熱分解した時の収率を□印は原炭を熱分解した時の収率を示している。また、△印は原炭を熱分解した時の収率(□)にテトラリンのみを熱分解した時の収率を足した収率を示しており、これと○印の結果を比較することで、テトラリン膨潤の効果考察できる。

連続装置とCPPの結果を比較して全揮発分収率の増加及び水収率の減少の程度はほぼ同じであった。一方、連続装置による膨潤炭のタール収率は700℃以上の温度域で増加しているものの750℃で最大値をとり、CPPに較べその増加量

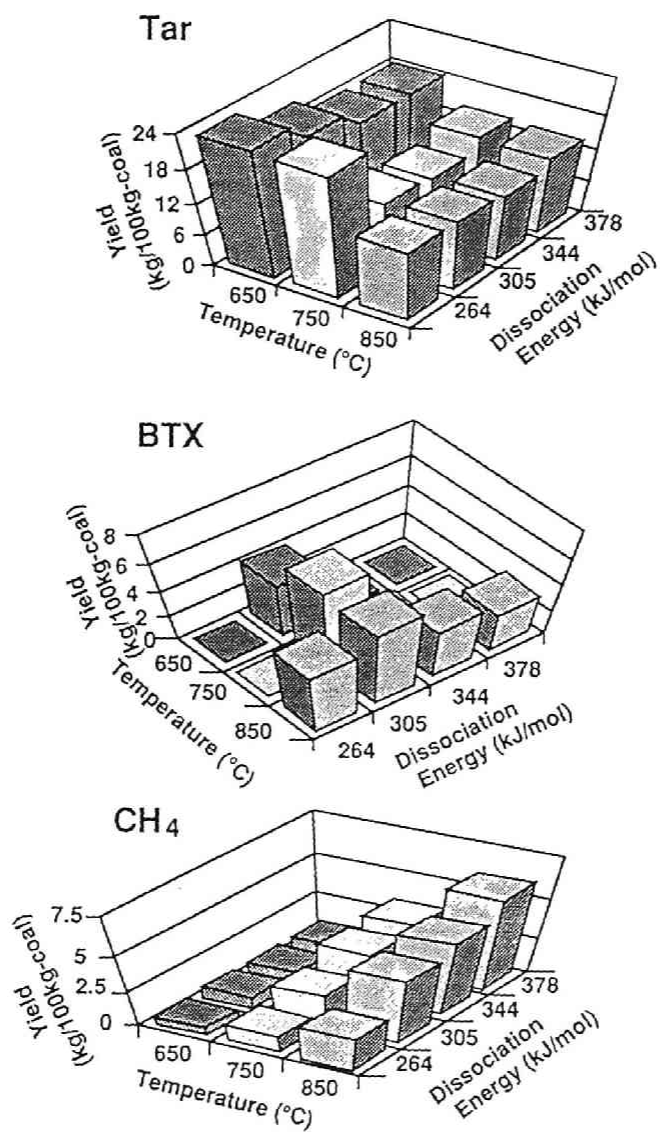


図5.11 各生成物収率と熱分解温度，溶剤の結合解離エネルギーの関係

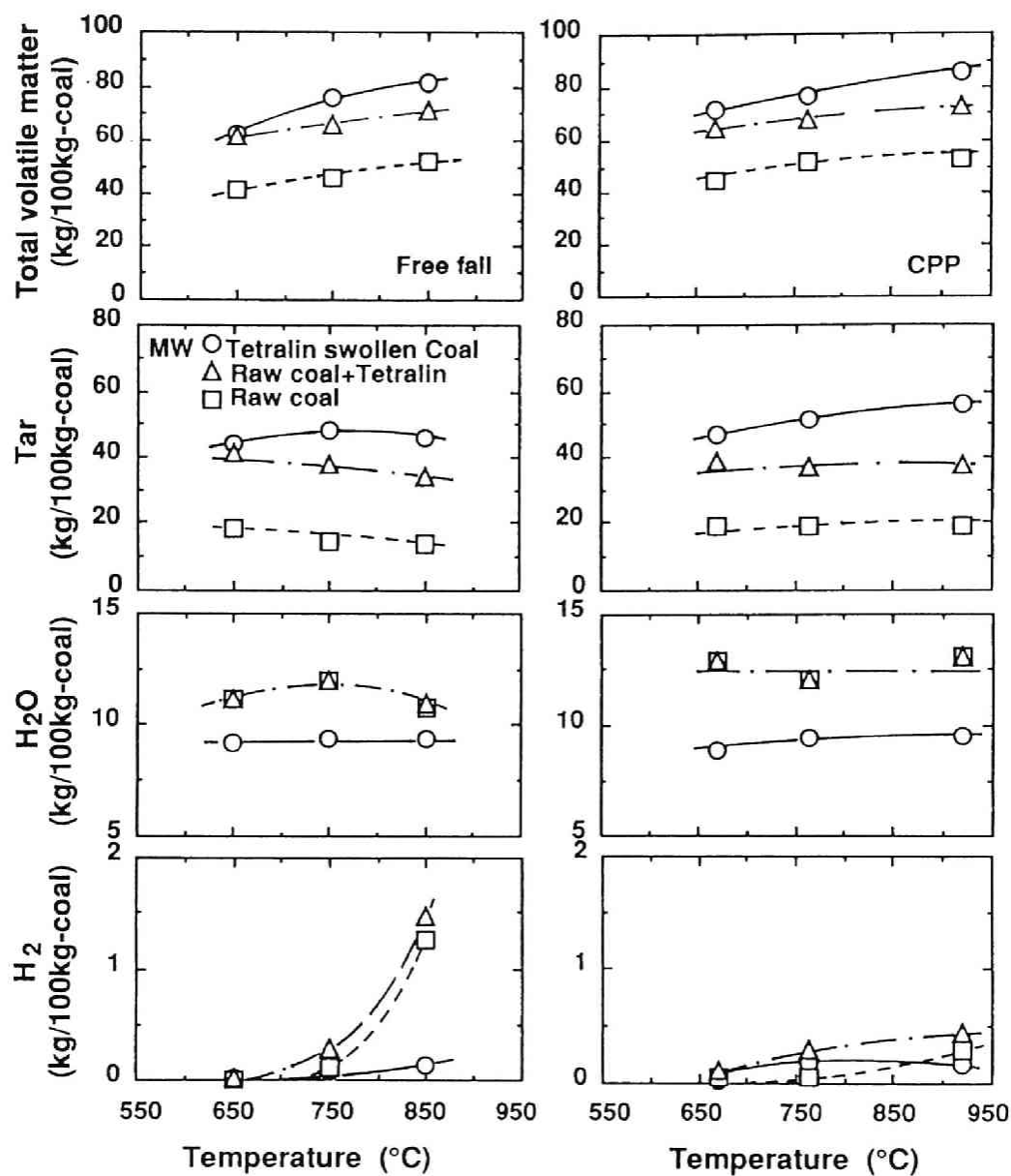


図5.12a バッチ式及び連続式装置においてテトラリン膨潤が
熱分解収率に及ぼす影響の比較

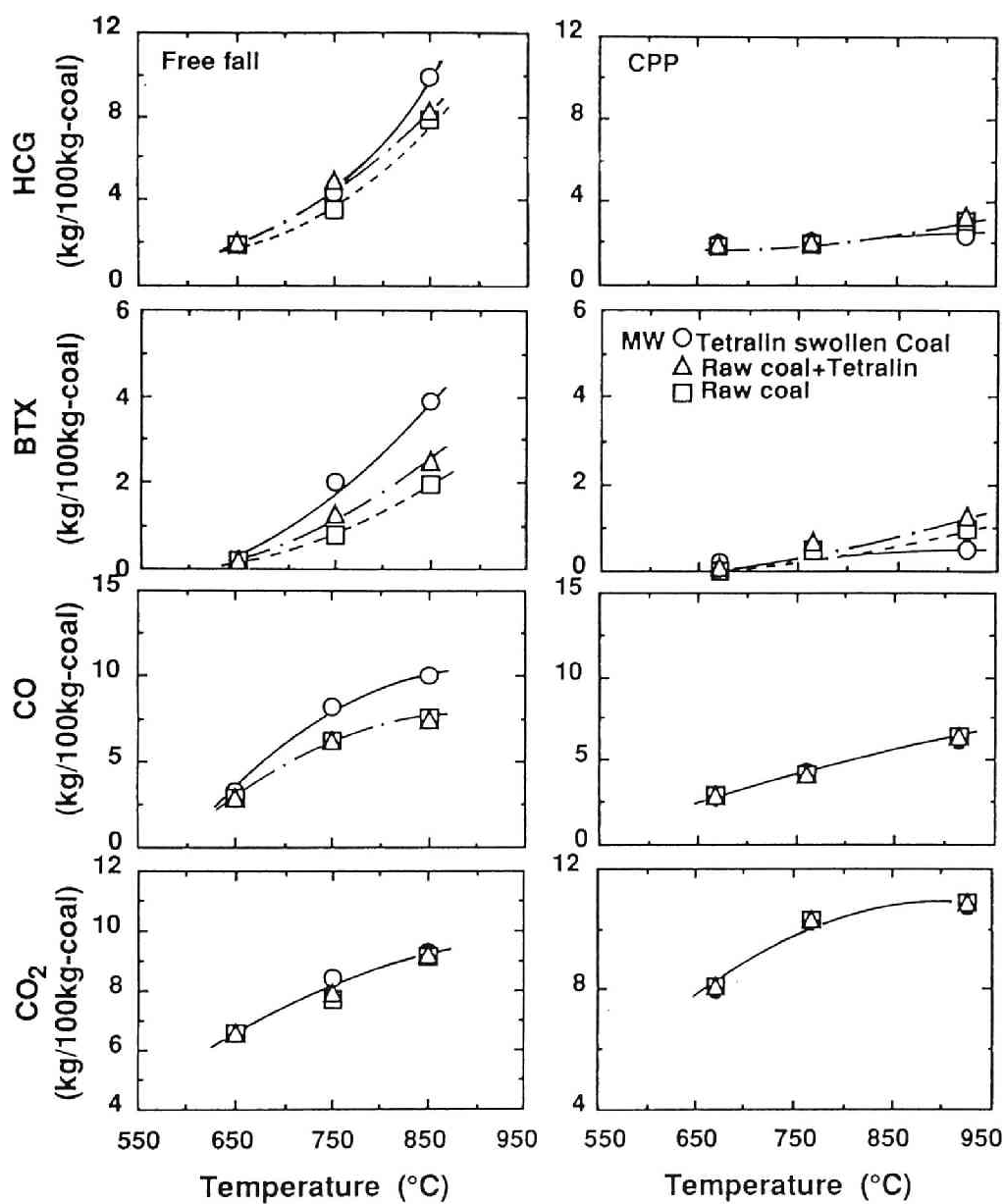


図5.12b バッチ式及び連続式装置においてテトラリン膨潤が
熱分解収率に及ぼす影響の比較

は小さい。この時、連続装置ではテトラリン膨潤により炭化水素ガス（HCG）、BTX、CO、H₂ 収率の顕著な増加が認められる。

次に、連続装置で生成したタールの蒸留曲線を図5.13に示した。蒸留曲線の算出法は第4章に述べた方法に依った。この図は膨潤溶剤のテトラリン及びその熱分解生成物も含めてプロットしてある。各キーの表示は図5.12a,bと同様で、テトラリン膨潤の効果は○印と△印を比較すれば良い。まず特徴的なことは、750、850℃において膨潤により熱分解時テトラリンからナフタレンの脱水素が活発に起こっている点で、熱分解生成物への効率的な水素移行が示されている。また、テトラリン膨潤によって増加する留分は750℃では、沸点が300℃以上の重質物であるが、850℃の高温になるとBTX等の軽質液状成分の増加が顕著になっている。

これらの結果から、溶剤膨潤炭の迅速熱分解は連続装置でも転化率、タール収率の大幅な増加に効果があり、850℃の高温ではBTX等の有用化学物質を約2倍程度まで増加させることが判った。すなわち、溶剤膨潤法は明らかに石炭の初期熱分解反応過程を制御し、転化率を向上させる有効な熱分解法であることが確認された。

5.3.7 溶剤膨潤－蒸気同伴迅速熱分解法への複合化

これまで述べてきたことをまとめると、溶剤膨潤迅速熱分解では、初期熱分解反応を制御して転化率、タール収率を大幅に増加でき、一方溶剤蒸気同伴迅速熱分解では、溶剤種、熱分解温度を適切に選択することで二次的気相反応を制御してBTX等の特定の成分を飛躍的に増加できることが明らかになった。これらの結果に基づけば、膨潤、同伴に用いる溶剤と熱分解温度を適切に選べば、この両者を組み合わせ・複合化することで転化率、タール収率を増加させると同時にBTX収率を高収率・高選択率で回収できる可能性がある。

そこで、膨潤溶剤としては水素供与能の優れたテトラリンを、同伴溶剤としてはBTX収率の増加に効果のあった2メチル1プロパノール（2M1P）を用いて750℃で迅速に熱分解した。図5.14にその結果を示す。図中各収率は石炭100

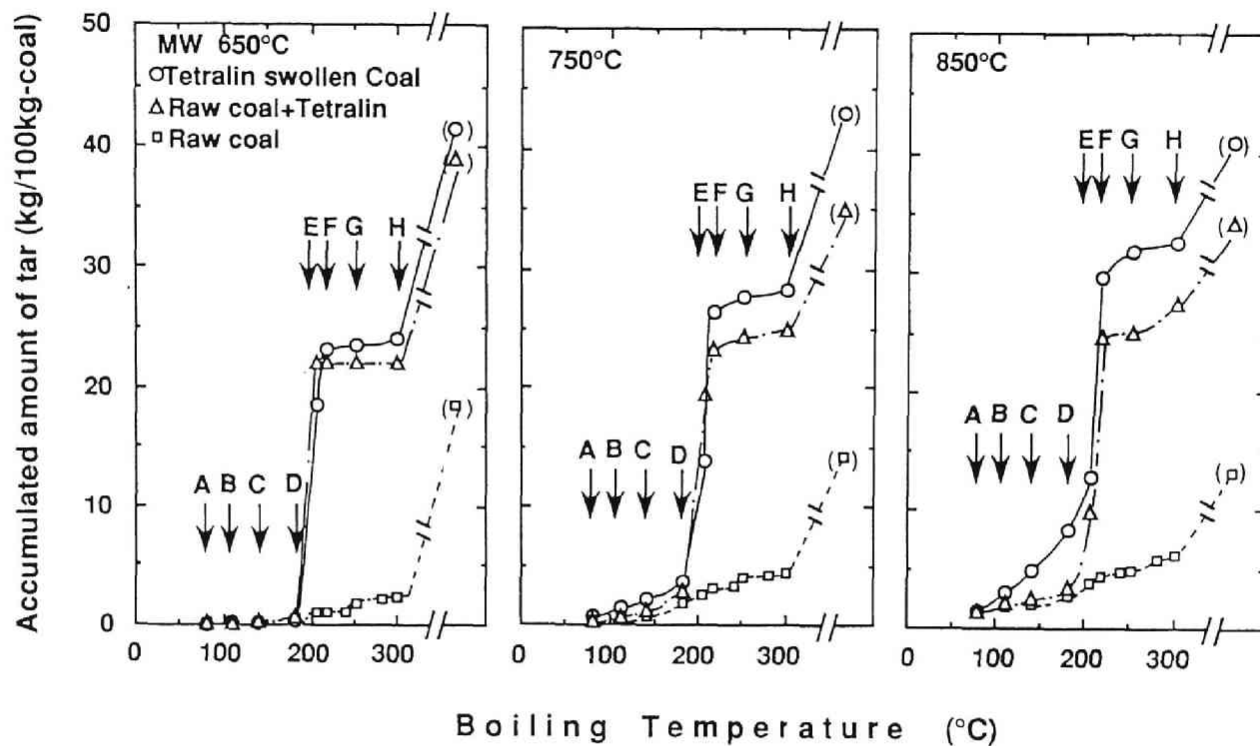


図5.13 連続式装置によるMW炭の熱分解で生成するタール性状に及ぼすテトラリン膨潤の影響

A : ベンゼン, B : トルエン, C : キシレン, D : インデン, E : テトラリン,
F : ナフタレン, G : 1-メチルナフタレン, H : C₂-ナフタレン

kg基準で示してある。比較として原炭を熱分解した時の収率にテトラリン、2 M 1 Pそれぞれ単独で熱分解した時の収率を足したものの、原炭の熱分解結果にテトラリン-2 M 1 P 混合溶剤の熱分結果を足したものの、テトラリン膨潤炭の窒素気流中での熱分解結果に2 M 1 Pのみの熱分解結果を足したものをを用いた。熱分解中に石炭、テトラリン、2 M 1 Pの3者の相互作用があるため単純に比較はできないが、明らかにチャー及び水収率はテトラリン膨潤炭の窒素気流中での結果と同様大きく減少した。タール収率は原炭、溶剤それぞれ単独で熱分解した時のタール収率に較べ大きく増加している。しかし、テトラリン膨潤炭の窒素気流中でのタール収率に較べと減少しているが、これは図5.12でも示したように、2 M 1 P 蒸気の存在でタールの二次的気相反応が促進されているためと考えられる。一方、ベンゼン、キシレン収率はどの系と比較しても飛躍的に増加しており、B T X収率は6.2kg/100kg-coalで、原炭を2 M 1 P 蒸気中で熱分解して得られた結果（図5.12a）とほとんど同じであった。このように、溶剤膨潤-蒸気同伴迅速熱分解は転化率を増加させると同時にB T X等の有用液状成分を高収率・高選択率で回収できることが明らかになった。

以上の結果を踏まえて推定したテトラリン膨潤炭の2 M 1 P 蒸気中での迅速熱分解メカニズムを図5.15に示す。この熱分解では、粒子内、粒子外の2つの反応場が存在する。まず、石炭内のミクロ孔の水素結合等を切断して膨潤しているテトラリン分子は石炭の粒子内での初期熱分解時に、脱水・架橋形成反応の抑制、重質タールフラグメントへの効率的な水素ラジカル供与に寄与し、転化率、タール収率をもたらす。次に、粒外へ散逸した生成タールの二次的気相反応時、2 M 1 P 蒸気から生成したラジカルの供与速度がB T Xの生成・安定化速度と合致し、飛躍的なB T X収率の増加をもたらす。これより、粒子内外の2つの異なる反応場を同時に的確に制御すること、すなわち、2つの反応場それぞれで適切な溶剤を選定することで、転化率、有用化学物質の飛躍的な増加が望めることが判る。

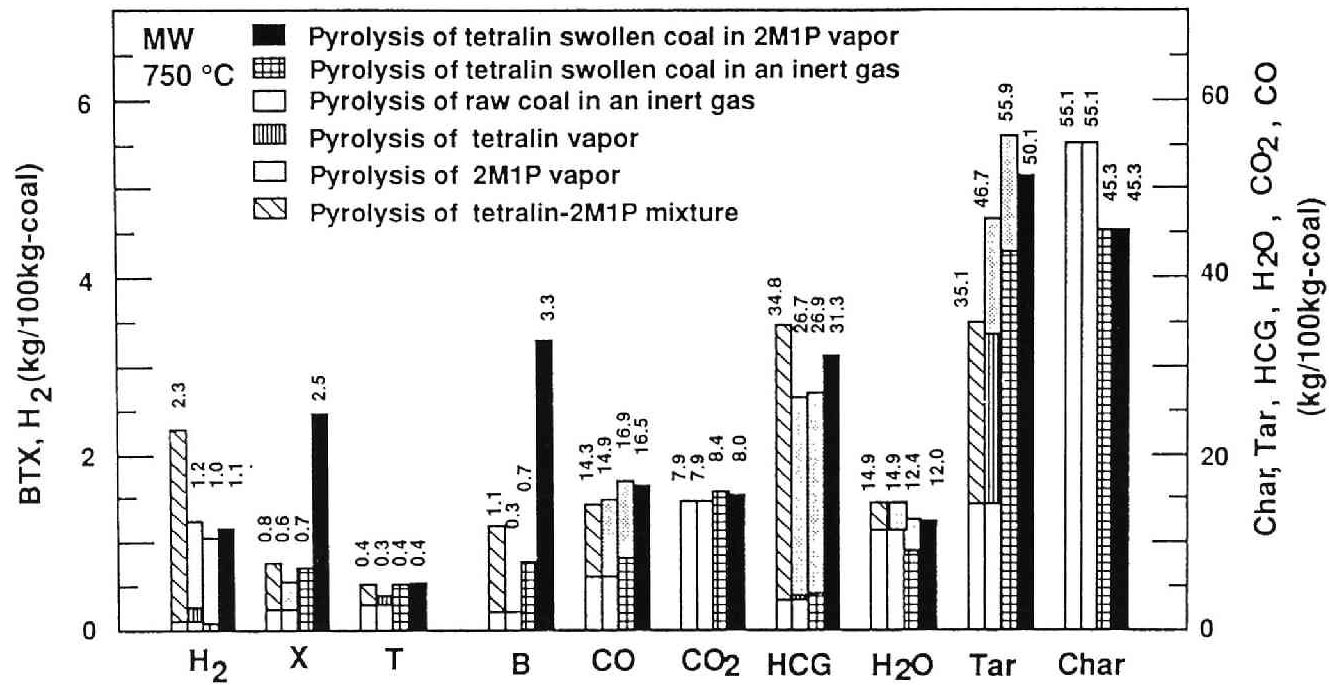


図5.14 テトラリン膨潤炭の2M1P蒸気中での迅速熱分解結果

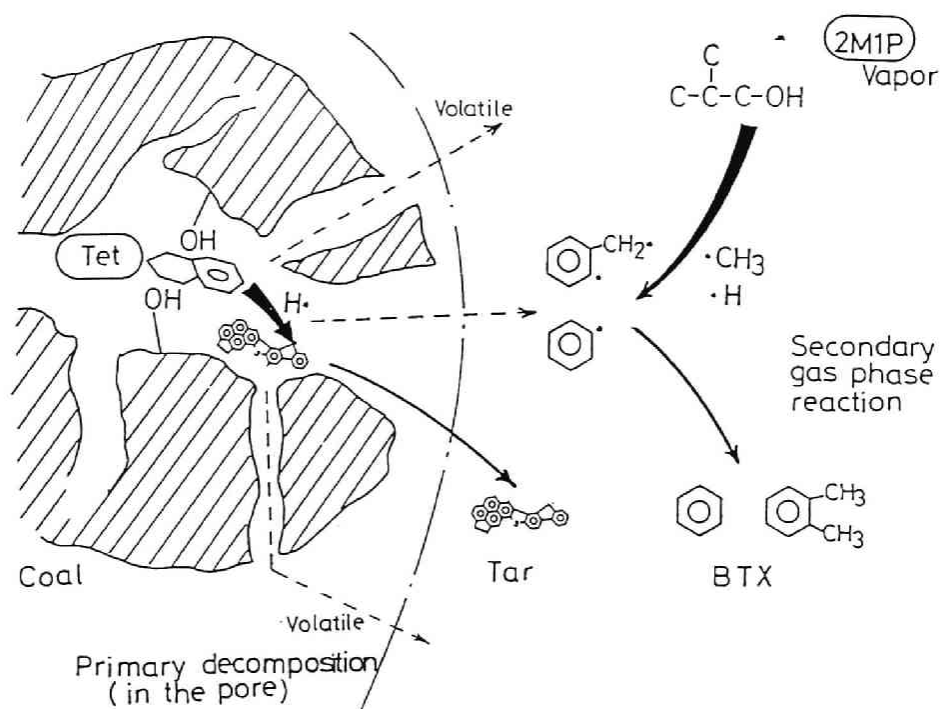


図5.15 溶剤膨潤-蒸気同伴迅速熱分解メカニズム

5. 4 結論

石炭の迅速熱分解反応を制御して生成物分布を変化させる新熱分解法として、溶剤蒸気同伴雰囲気中で石炭を迅速熱分解する方法を提出した。4種類の溶剤蒸気同伴のもと常圧でMorwell 褐炭を気流層反応器で迅速熱分解した結果、以下のことが明らかになった。

- ①エチルベンゼン蒸気中では、650～750℃の範囲で石炭の初期熱分解反応を制御し、石炭転化率、タール収率を増加できる。

- ② 2 メチル 1 プロパノール蒸気中では、750～850℃で B T X 収率を 6 wt%，窒素気流中での収率の約 5 倍にまで飛躍的に増加させることに成功した。
- ③ テトラリン，メタノール蒸気は 850℃の高温で炭化水素ガスの収率の増加に寄与しており、これらの溶剤蒸気同伴の効果は、高温気相での二次的反應場に各蒸気からラジカルが効率的に供与されていることによりもたらされている。
- ④ 迅速熱分解における生成物制御によって希望成分の収率を増すには、その成分の前駆体が生成する温度と溶剤蒸気が分解，ラジカルを放出する温度がマッチングするように溶剤種（解離エネルギー）及び熱分解温度を選べば良い。
- ⑤ さらに、先に提出した溶剤膨潤法とこの溶剤蒸気同伴法を複合化した、石炭粒子内外の 2 つの反應場を同時に制御する溶剤膨潤－蒸気同伴迅速熱分解法によって、転化率の飛躍的な増加と同時に B T X 等の有用化学物質を高収率・高選択率で回収できることが示された。

【参考文献】

- 1)Matui, H. and Yamauchi, S., Proc. Int. Conf. on Coal Science, Vol. I
pp.543-546(1989, Tokyo).
- 2)Tyler, R.J., Fuel, 59, 218(1980).
- 3)Scott, D.S. and Piskorz, J., Fuel Process. Technol., 13, 157(1986).
- 4)Xu, W.C. and Tomita, A., Fuel Process. Technol., 21, 25(1989).
- 5)Xu, W.C., Yamashita, H., and Tomita, A., Fuel, 69, 1007(1990).
- 6)Calkins, W.H. and Bonifaz, C., Fuel, 63, 1716(1984).
- 7)Steinberg, M. and Fallon, P.T., Hydrocarbon Proces., 1982,
Nov. pp.92-96.
- 8)Sharma, D.K., Sulimma, A., and van Heek, K.H., Fuel, 65, 1571(1986).
- 9)Cyprus, R. and Baoqing, L., Fuel Process. Technol., 20, 337(1988).
- 10)Greene, M.I., Fuel Process. Technol., 1, 169(1977).
- 11)Poustma, M.L., Energy & Fuels, 4, 113(1990).
- 12)Fong, W.S., Peters, W.A., and Howard, J.B., Fuel, 65, 251(1986).
- 13)Hayashi, J., Ando, M., Kusakabe, K., and Morooka, S., 燃協誌, 69,
446(1990).

第 6 章 膨潤現象を利用した石炭の 非共有結合の評価

6. 1 緒 言

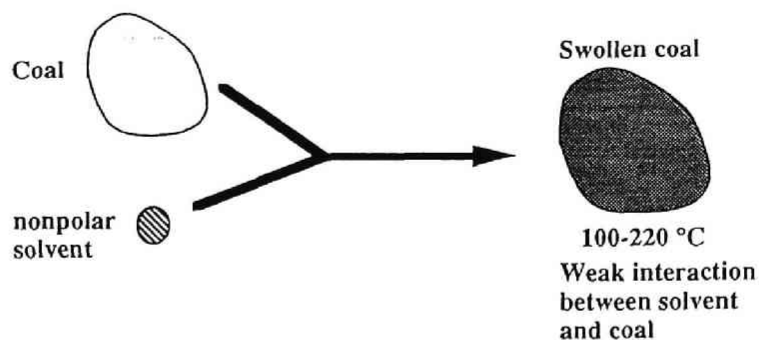
緒論でも述べたように、斬新な概念に基づく高効率な石炭転換法を開発するには、石炭内非共有結合を定量的に把握し、それを切断・制御する手法の開発が 1 つの鍵を握っている。これには、まず非共有結合エネルギーの個数分布を評価する手段の開発が必要となる。石炭が溶剤で膨潤すると石炭中の水素結合を始めとする非共有結合が一部切断され、溶剤との間に新しい相互作用が生じていることは明らかである。したがって、膨潤時の熱的变化を測定すれば、原理的には非共有結合の切断に伴う熱量も測定され得るはずである。しかし、これまで測定された湿潤熱のデータにはプループとして導入している溶剤と石炭の相互作用が強すぎるため、これから非共有結合の情報のみを抽出するのは容易ではない。そこで我々は、図 6.1 に示すように、逆に予め溶剤で膨潤した石炭を昇温して石炭から溶剤が脱離するときの熱的变化を測定し、非共有結合が切断された 25℃ の膨潤炭のエンタルピーを評価することで、非共有結合に関する熱的变化を抽出できるのではないかと考えた。この方法として、石炭が損なわれないできる限り高温で、相互作用の弱いテトラリンによって膨潤し各種膨潤炭を調製した。これを 220℃ まで昇温した時のテトラリンの脱離に伴う重量変化と熱的变化を熱天秤と DSC を併用して測定する方法を試み、簡便かつ定量的に石炭内の非共有結合を評価できるか否かを検討した。

6. 2 実験

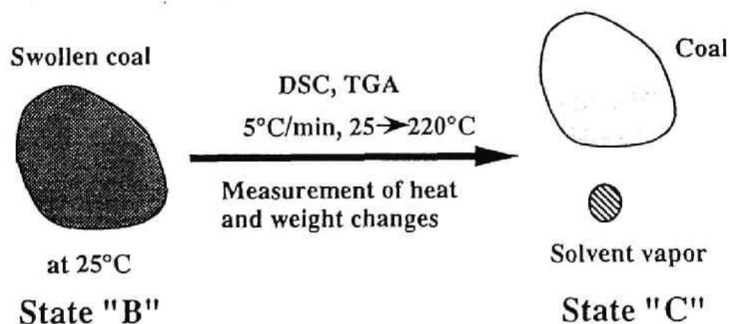
6.2.1 試料調製

Concept of this method

• Preparation of swollen coal



• Calorimetric measurement



Estimation of the enthalpy of the State "B"

The amount of the hydrogen bondings broken
at the State "B"

図6.1 提案された石炭内非共有結合の評価法の概念

表1に示す9種類の石炭を7種類の溶剤 (Tetralin(Tet.), Ethanol(EtOH), 2-Propanol(2-Pr), 1butanol(1-BuOH), Quinoline(Q), Decalin(Dec.), Naphthalene(Nap.)) で膨潤した。石炭は、使用にあたって74 μ m以下に微粉碎した後、一昼夜110 $^{\circ}$ Cで乾燥したものを使用した。膨潤方法は、極性溶剤を用いた場合は既往の方法に従って、30 $^{\circ}$ C, 大気圧下で石炭に過剰の溶剤を加え24時間放置する方法を採用した。一方、無極性溶剤を用いた場合は常温ではほとんど膨潤しないので、石炭/溶剤(重量比)=0.6の割合で混合、窒素圧力1 MPaに昇圧した高压容器を100~250 $^{\circ}$ Cに制御した砂流動浴に1時間挿入、加熱処理することで膨潤を行った。詳細は第1章に記述したとおりである。また、このように調製した膨潤炭の一部は70 $^{\circ}$ Cで24時間真空乾燥し、溶剤を完全に除去した真空乾燥炭を調製した。

表4.1 使用した石炭の物性

Coal (Abbrev.)	Proximate analysis (wt%)			Ultimate analysis (wt% daf)				
	FC	VM	Ash	C	H	N	S	O
Morwell (MW)	48.2	50.3	1.5	67.1	4.9	0.6	0.3	27.1
Jacobsranch (JR)	48.8	39.4	11.8	68.3	5.5	0.9	0.5	24.8
Highvale (HV)	52.6	35.4	12.0	74.0	4.6	1.0	0.2	20.2
Taiheiyō (TC)	43.2	45.8	11.0	74.5	6.0	1.3	0.4	18.0
Baiduri (BA)	48.6	49.7	1.7	74.9	4.1	1.6	0.3	19.1
Coal Valley (CV)	50.7	38.2	11.1	76.4	4.9	1.0	0.2	17.5
Datong (DC)	59.0	33.7	7.3	81.5	4.8	0.9	1.0	11.8
Liddell (LD)	57.4	34.5	8.1	83.4	5.5	2.2	0.6	8.3
Beatrice (BR)	76.5	18.4	5.1	89.8	4.7	1.0	0.7	3.8

6.2.2 膨潤炭及び真空乾燥炭の分析

各試料の膨潤率はVolumetric Method¹⁾で測定した。真空乾燥炭については、298.15KにおけるCO₂, C₂H₆, n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀の4種類のガスの吸着等温線を測定し、Dubininの式から各ガスに対する極限細孔容積を求めた(Molecular probe法)。これを、各ガス分子の短径に対してプロットすることで、試料の累積細孔

分布を求めた。

また、in-situ FTir（島津製作所製 FTIR-4300）を用いて、30～170℃の範囲で太平洋炭の官能基の加熱に伴う変化を測定した。

6.2.3 溶剤脱離時の熱的变化の測定

膨潤時の非共有結合の熱的变化を調べるため、示差熱走査熱量計（DSC；島津製作所製 DSC50）及び熱重量測定装置（TGA；島津製作所製 TGA50）を用いて、各膨潤炭を窒素気流中で5℃/minの速度で、常温～220℃まで昇温して溶剤を脱離させた時の熱的变化、重量変化を測定した。また、同様の方法で石炭、溶剤をそれぞれ単独で昇温した時の熱的变化、重量変化も測定した。さらに、太平洋炭については、原炭、220℃でテトラリン膨潤後真空乾燥した試料（VDC(Tet, 220℃)）、及び真空乾燥炭を液体窒素で冷却した試料について窒素気流中、昇温速度5℃/minで30～400℃まで加熱した時の熱的变化、重量変化も測定し、石炭内非共有結合の状態がDSCプロファイルに及ぼす影響を調べた。全ての実験において石炭に吸着している水分の影響を完全に取り除くため、石炭はN₂中で150℃まで昇温して水分を完全に除去した後に、外気に触れさせずに冷却してから実験に供した。

6.3 結果と考察

6.3.1 DSCによる非共有結合切断に伴う発熱量の評価

種々の条件で太平洋炭をテトラリンで処理した試料をDSCで測定した結果、膨潤していない石炭からのテトラリンの脱離熱はテトラリンの蒸発潜熱にほぼ一致したが、膨潤炭からのテトラリンの脱離熱（吸熱）が蒸発潜熱より小さくなることを見出した。さらに、その程度が膨潤率の増加につれて大きくなることがわかった。これらの結果は、溶剤の脱離時に、溶剤の蒸発に加えて発熱を伴う何

らかの現象が生起していることを示している。種々検討の結果、それは恐らく石炭の非共有結合に関連する発熱であると結論するに至った。そこで、この非共有結合に関連する熱的变化を抽出すべく、膨潤炭からの溶剤脱離時に起こるエンタルピー変化を考察した。

DSCで実際に測定できるのは、溶剤で膨潤した石炭を室温（25℃）から石炭の分解が起こらないできるだけ高い温度（たとえば220℃）まで加熱したときの吸熱量である。このときのエンタルピー変化を、25℃にある石炭と溶剤を基準にして模式的に描くと図6.2 のようになる。ここで、エンタルピーは全て石炭1kg当りの値で示されている。溶剤で膨潤した石炭が25℃に置かれた時（状態B）のエンタルピーは、非共有結合の切断に伴うエンタルピー H_{NC} (>0) と溶剤と石炭の相互作用によるエンタルピー H_{S-C} (<0) との和 H_i と考えられる。この石炭が220℃まで加熱されたとき（状態C）のエンタルピーは、蒸気になった溶剤のもつエンタルピー H_S と石炭のもつエンタルピー H_C の和 H_f である。一方、DSCで測定される ΔH は

$$\Delta H = H_f - H_i \quad (6-1)$$

である。

ところで、 H_f 中の H_S は溶剤のみのDSC曲線から容易に決定できる。さらに、石炭だけを25℃から220℃まで加熱したときの状態Aと状態Cにある石炭のもつエンタルピーは等しいと考えられるから、

$$H_C = H_C' \quad (6-2)$$

と置ける。すなわち、 H_f が測定可能なエンタルピーで表せるので、 H_i が次式によって計算できる。

$$H_i = H_{NC} + H_{S-C} = H_f - \Delta H \quad (6-3)$$

溶剤膨潤炭

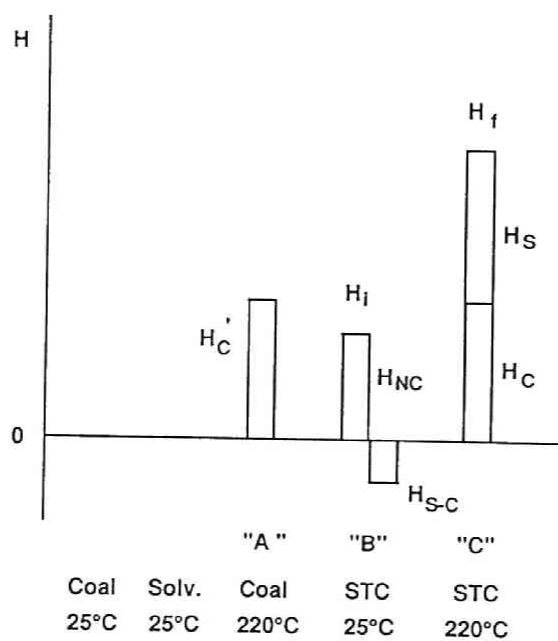
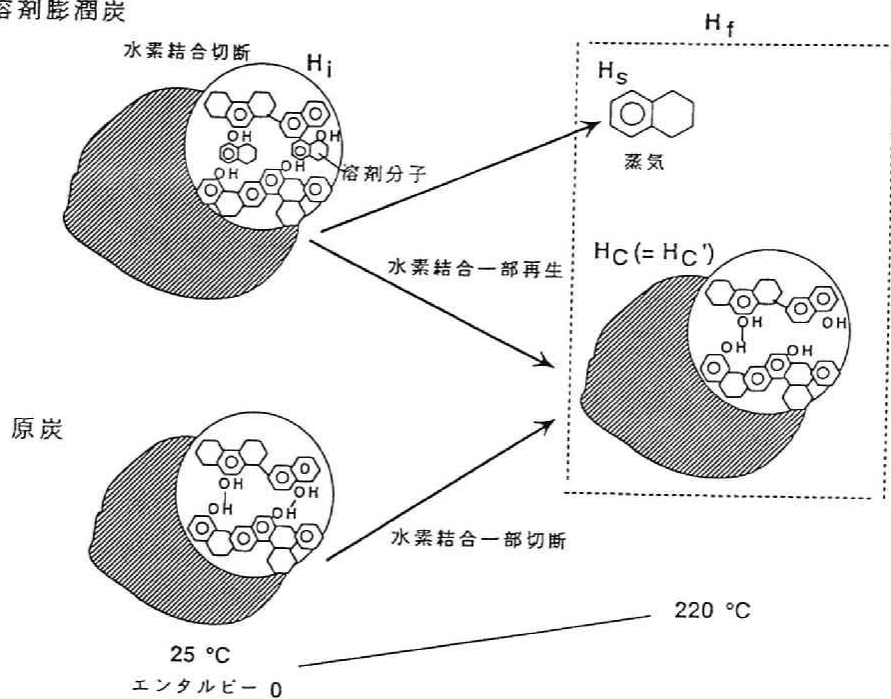


図6.2 膨潤に伴うエンタルピー変化

H_i は H_{NC} と H_{S-C} の和であるので、 H_{S-C} が評価できれば求めたい H_{NC} が計算できることになる。

図6.3 に、例として、テトラリンで膨潤した石炭を用いて H_i を評価するために測定した3組のTGとDSC曲線を示す。この3組のデータから $S_2 - S_1$ を計算し、それを吸熱量に換算したものが H_i に相当する。

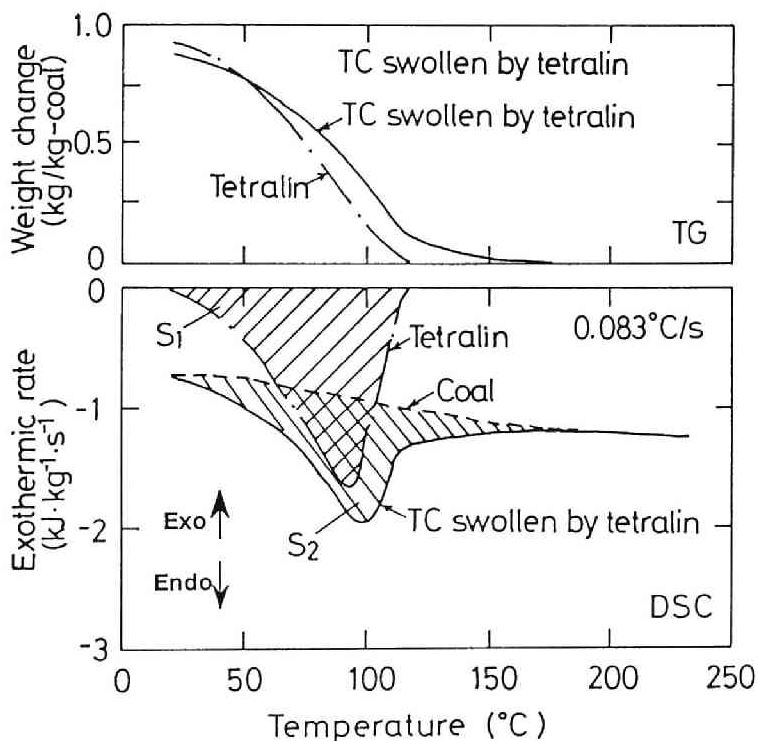


図6.3 TC原炭，テトラリン，テトラリン膨潤炭の
TGA及びDSC曲線

図6.4 には、溶剤種を変えて測定した H_i の例を示す。まず、テトラリンで膨潤した場合は H_i は大きな正の値をとるが、溶剤の極性の増加に伴い H_i は小さくなり、エタノール、キノリンでは負の値をとる。溶剤の極性が増すにつれて、 H_{S-C} の値は大きな負の値をとると考えられるから、図6.4 の結果は妥当であると考えられる。

次に、 H_{NC} を評価するためには H_{S-c} を求めねばならないが、その場合、極性の強い溶剤（ H_{S-c} が負で大きい溶剤）では石炭の構造そのものを破壊してしま

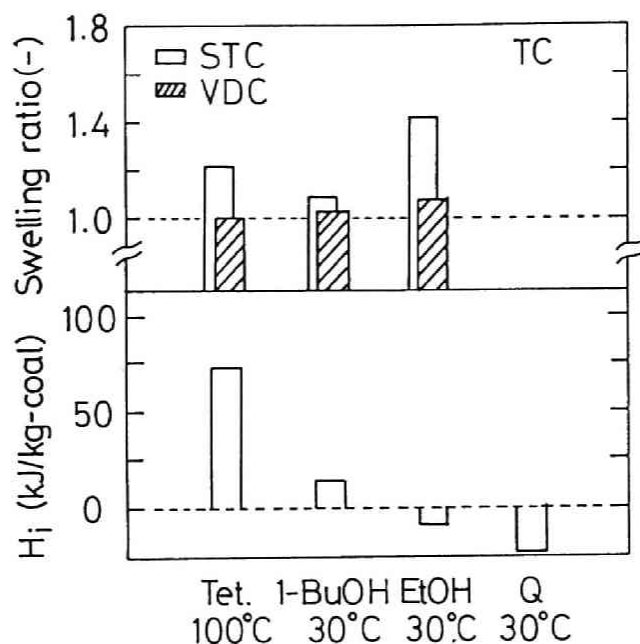


図6.4 H_i に及ぼす溶剤種の影響

う恐れがある。そこで、図6.4の結果から H_{S-c} の絶対値が一番小さなテトラリンを用いて H_{S-c} の評価を試みた。原理的には、石炭内の非共有結合の変化が無視できる状態で溶剤と石炭の相互作用に伴う熱的变化を測定すれば H_{S-c} を評価できる。我々は、太平洋炭（TC）を100℃以上でテトラリンで膨潤した後、真空脱気してテトラリンを取り除くと石炭が膨潤したままにあること（不可逆膨潤と呼んでいる）を示した²⁾。不可逆膨潤炭では加熱しても水素結合の切断はほとんど起こらないので（後述）、図6.5に示す考え方に従い、この石炭にテトラリンを含浸させてからテトラリンが脱離する際の吸熱量を測定すれば H_{S-c} が得られる。図6.6に、TCについてこのようにして評価した H_{S-c} と、この H_{S-c} を式(6.2)に代入して計算した H_{NC} の値を膨潤率に対して図示した。 H_{S-c} の値は H_i に比較して非常に小さいこと、膨潤率の大きな石炭ほど H_{NC} が大きいこと、すな

Estimation of H_{S-C}

Swelling of TC coal by tetralin over 100 °C was irreverasible

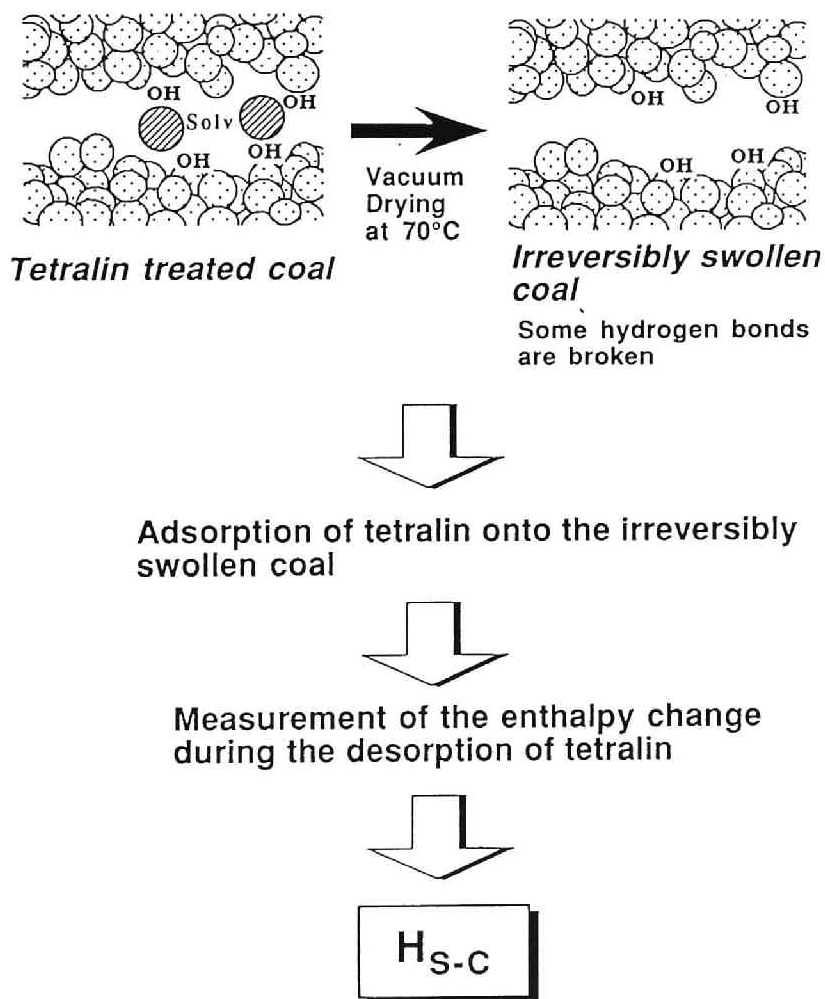


図6.5 溶剤－石炭相互作用に関するエンタルピー， H_{S-C} の評価方法

わちより多くの非共有結合が切断されていることが端的に示されている。また、 H_{S-C} の絶対値が膨潤率と共に増加するのは、石炭単位質量当りに保持されるテトラリン量が膨潤率の増加にともない増加するからと考えられた。

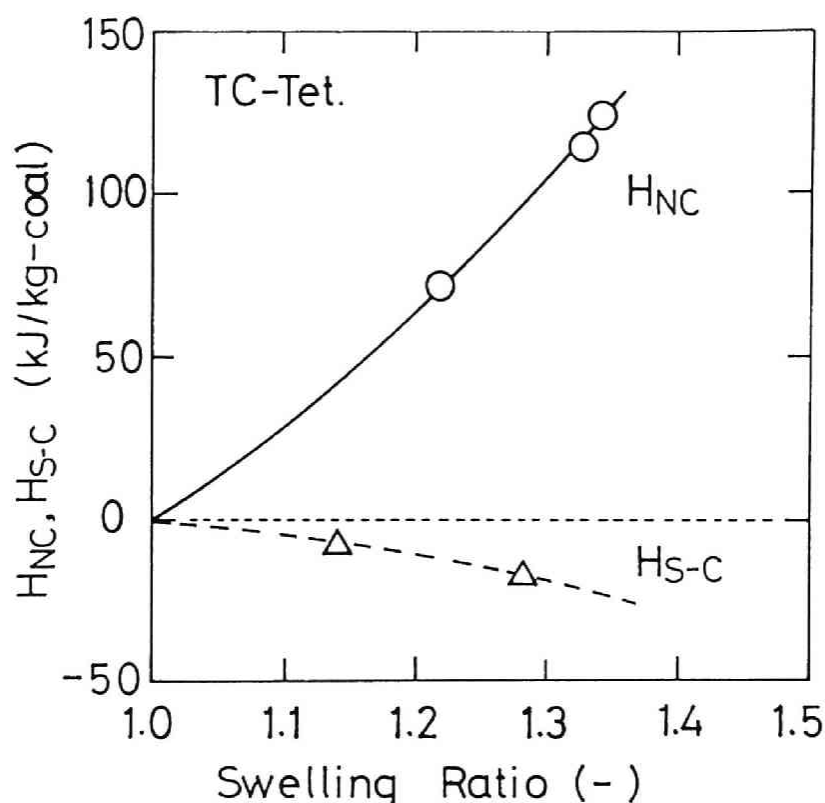


図6.6 TC炭のテトラリン膨潤時の H_{NC} 及び H_{S-C} と膨潤率の関係

図6.6の H_{S-C} と膨潤率の関係はTC炭に対するものであるが、この関係が他の石炭にもあてはまるとして、 H_{NC} の値が炭種によってどのように変化するかを検討したのが図6.7である。石炭化度が低く、酸素含有量の大きな石炭、すなわち、より多くの非共有結合を有すると予想される石炭ほど H_{NC} が大きくなる傾向が明確に示された。

図6.7において膨潤率が1.35程度では H_{NC} は120～130kJ/kg-石炭に達した。いま、これが全て水素結合の切断に由来するものと仮定し、石炭内の水素結合の強

さを $30 \text{ kJ/mol}^{3)}$ 程度と近似すると、 4 mol/kg -石炭程度の水素結合が切断されたことになる。さらに、水素結合がOH基間のみに形成され、膨潤率1.35では全ての水素結合が切断されていると考え、TC炭の酸素含有率は18%であるから、大まかに石炭中の30%の酸素が水素結合に関与していることになる。

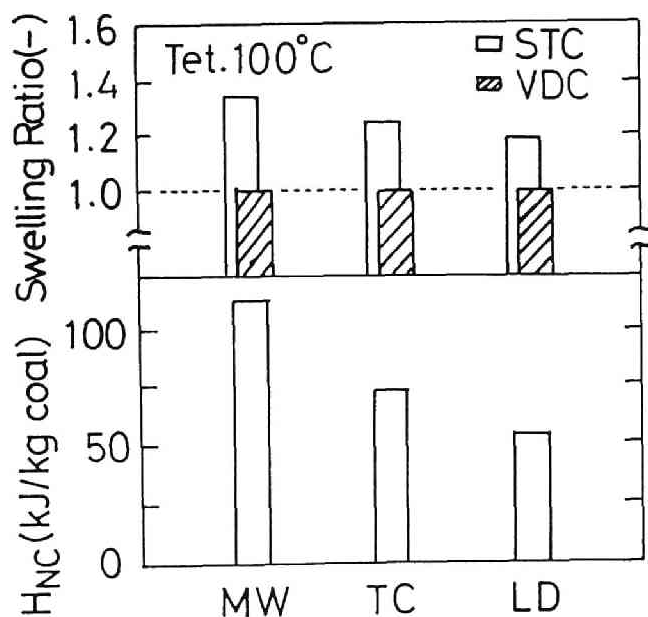


図6.7 H_{NC} に及ぼす炭種の影響

6.3.2 テトラリンによる石炭の膨潤のイメージ

上に示したように、テトラリンと石炭の相互作用を表すエンタルピー H_{S-C} の絶対値は非共有結合切断に伴うエンタルピー H_{NC} よりはるかに小さい。極性の大きい溶剤で石炭が大きく膨潤するのは、緒言で詳しく述べたように溶剤が石炭中の水素結合を切断して新たに溶剤と石炭の間により強い水素結合を形成するためであるから、図6.4において極性溶剤に対する H_i の値が非常に小さかったこと

Image of the solvent swelling

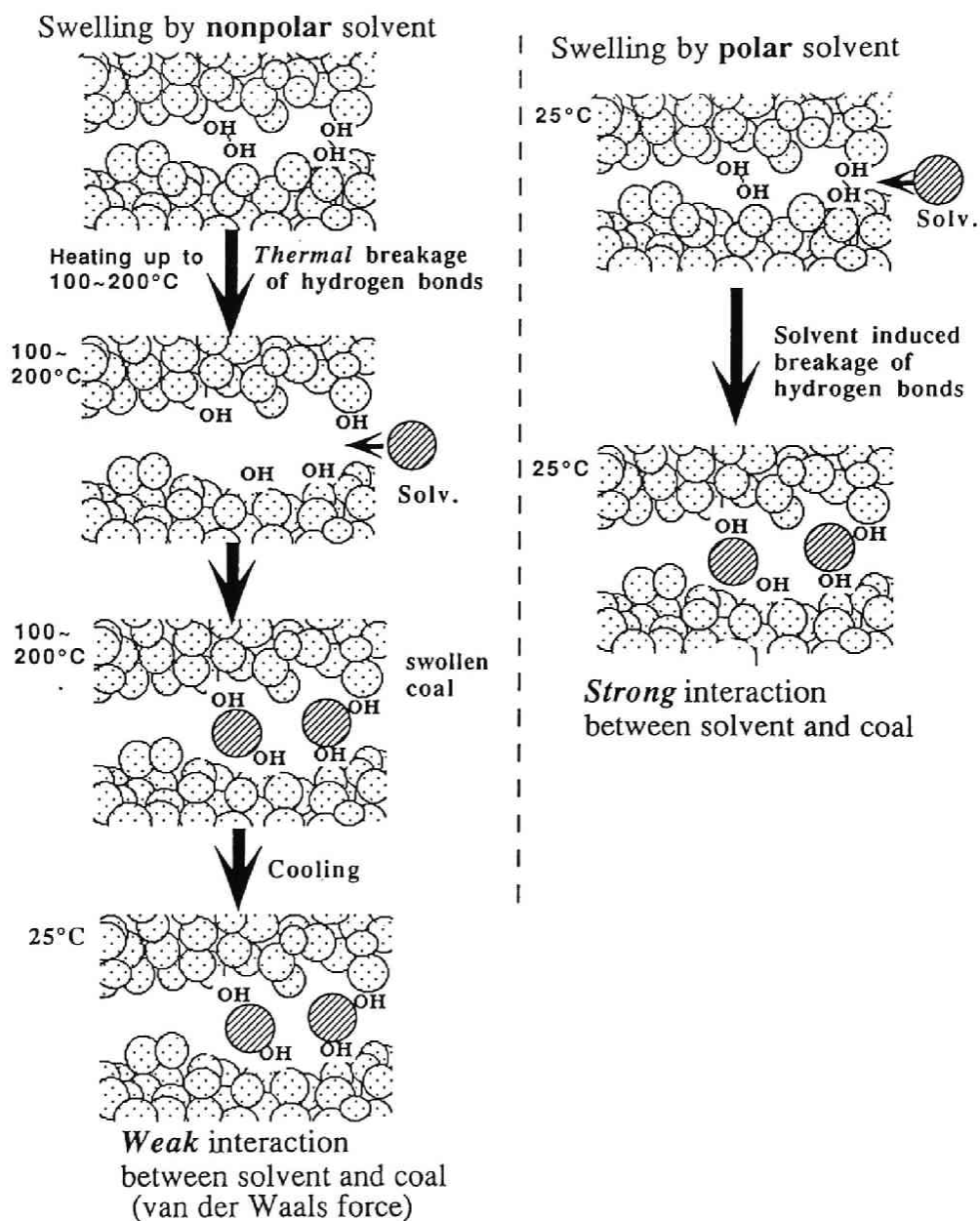


図6.8 石炭の溶剤膨潤のイメージ

は納得できる。しかし、そうするとHs-cの絶対値が非常に小さいテトラリンで石炭が膨潤するのは何故かという疑問が生じる。

ところで、テトラリンで石炭を膨潤する場合は石炭を100~200℃に加熱しないと十分に膨潤しない²⁾。さらに、石炭の分解が起こらない温度でできるだけ高い温度で膨潤した方が膨潤率は大きくなる。これらの結果から、テトラリンによる膨潤では、図6.8に示すように、石炭中の非共有結合の切断に必要なエネルギーは加熱によって与えられ、テトラリンは切断された非共有結合のすきまに侵入し、van der Waals力等の弱い力で保持されるものと考えられた。そして、この石炭を室温まで冷却すると、切断された非共有結合の一部が再生して石炭が収縮するためテトラリンが石炭から容易に脱離できなくなり、膨潤状態が保持されると考えられた。

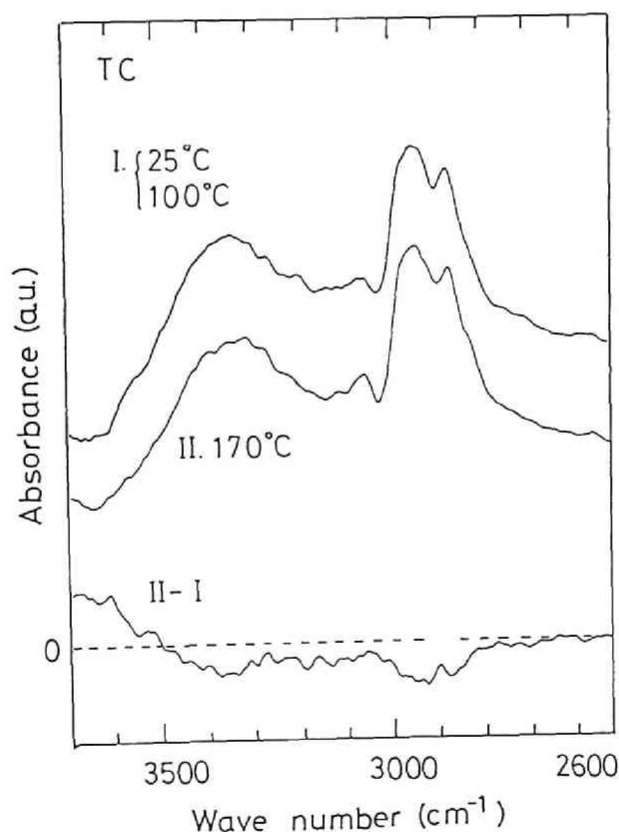


図6.9 TC炭の官能基の加熱に伴う変化

この考え方の妥当性を確認するため、TC炭の加熱に伴うFTIRスペクトルの変化をin-situ法で測定した結果を図6.9（前出：第4章図4.4）に示す。第4章でも述べたように、100℃までの加熱ではスペクトルにはほとんど変化がみられなかった（Ⅰ）。ところが、170℃に加熱すると 3000cm^{-1} 以上のスペクトルに変化が現れた（Ⅱ）。この変化を明確にするために、差スペクトル（Ⅱ－Ⅰ）を計算してみると、 $3000\sim 3300\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収が減少し、 3400cm^{-1} 以上の吸収が増加することが明らかとなった。これは、 $-\text{OH}$ 基の関与する水素結合が加熱によって切断されfreeの $-\text{OH}$ 基に変化することを如実に示している。

さらに、以上の議論が正しいとすれば、非共有結合切断に伴う吸熱が石炭加熱時のDSC曲線に現れるはずである。そこで、9種類の石炭について、110℃で真空乾燥した後、空気に触れさせることなく測定したDSC曲線を図6.10（前出：第4章図4.3）に示す。全ての石炭について温度上昇に伴い吸熱速度が大きくなる結果が得られた。また、最も石炭化度の高いBR炭を除く全ての石炭について

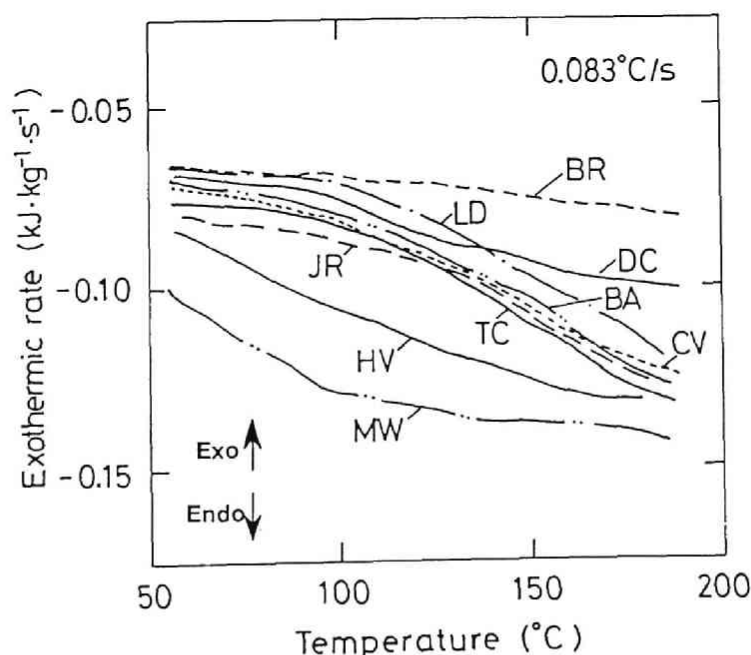


図6.10 各石炭を N_2 雰囲気下で昇温したときのDSC曲線

は、ある温度から急激に吸熱速度が増加すること、さらに石炭化度の低い石炭ほどより低温でその変化が起こることが明らかになった。BR炭にはほとんど水素結合が存在しないことから考えて、他の石炭で観察された急激な吸熱速度の増加は非共有結合の切断に由来するもの予想された。

このことをより明確にするために、TC炭から調整した不可逆膨潤炭とTC原炭のDSC曲線を図6.11で比較した。この時TGAの温度変化は各試料で全く同じで、220℃までは、全く重量減少がなかった。しかし、DSCプロファイルは試料により大きく異なり、不可逆変化を起こしている220℃で膨潤、真空乾燥したVDCは、原炭と大きく異なり、200℃程度まで吸熱速度は殆ど変化しない。また、300℃付近に急激な吸熱速度の減少が見られる。これよりTC炭におけるDSCプロファイルの差が明らかに不可逆変化に伴うものであることが判る。すなわち、各試料の比熱（格子振動）は同じである点、220℃以上の石炭の熱分解は吸熱反応であるにも拘らず吸熱速度が減少し、BR炭と同じ挙動を示す点、ミクロ孔が拡がり膨潤率の大きな試料すなわち非共有結合が切れている試料ほど吸熱速度が小さい点等を考えあわせると、各試料のDSCプロファイルの差は非共有結合の状態の差となる。さらに、220℃膨潤、真空乾燥後液体窒素で冷却し水素結合を再生したVDCは、原炭のDSCプロファイルに近づいてくる。以上の結果から、TC原炭の大きな吸熱は明らかに水素結合の切断に由来するものと考えられる。

これらの結果から考えて、テトラリンによる膨潤は、まず石炭内の水素結合が熱的に切断し、その後テトラリンが進入していく上述の機構で膨潤するのものと結論された。

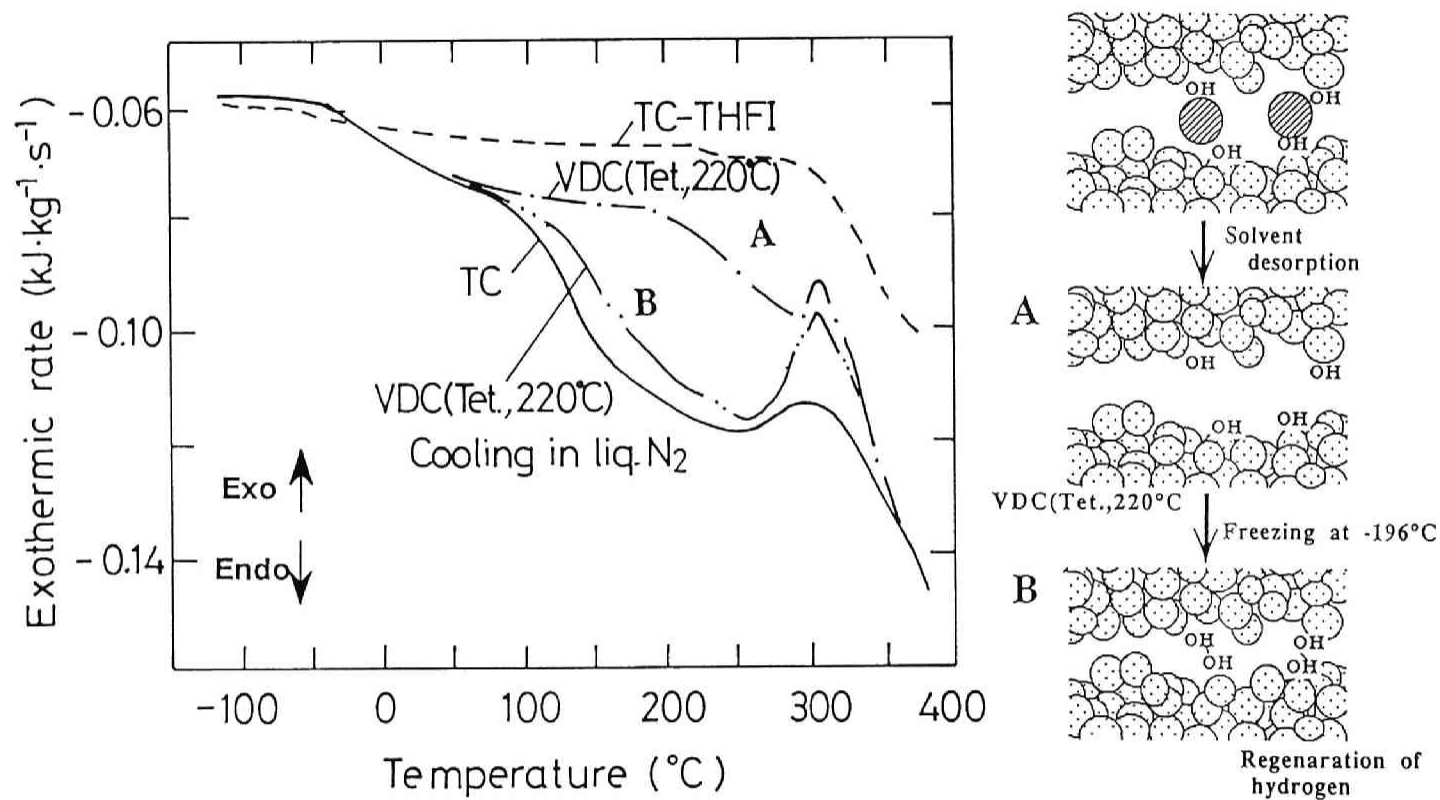


図6.11 TC炭から調整した不可逆膨潤炭とTC原炭のDSC曲線の比較

6. 4 結論

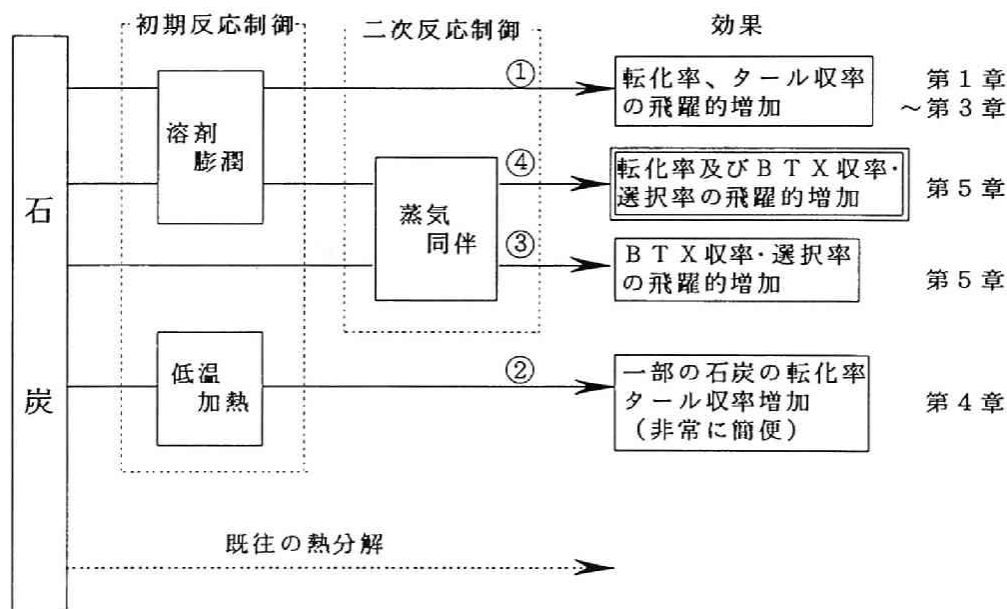
一種の高分子である石炭が構造を保つ上で、水素結合で代表される非共有結合が非常に重要な役割をもっていることが多くの研究報告に示されている。そこで、ここでは石炭の溶剤膨潤現象と膨潤炭からの溶剤脱離時のDSC曲線を利用して非共有結合を簡単かつ定量的に評価する方法を開発した。この評価法の特徴は、石炭と相互作用の少ない（溶剤脱離時の吸熱量が小さい）無極性溶剤を利用して、石炭内の非共有結合（主として水素結合）が溶剤膨潤、あるいは100～200℃程度の加熱によって切断・解放される時の現象を利用したものである。この評価法を用いることによって、膨潤時に切断される水素結合の平均的な数が推定可能となった。

【参考文献】

- 1) Green, T.K., Kovac, J., and Larsen, J.W., Fuel, 63, 935(1984).
- 2) Miura, K., Mae, K., Asaoka, S., Yoshimura, T. and Hashimoto, K., Energy & Fuels, 5, 340(1991).
- 3) Larsen, J.W., Green, T.K. and Kovac, J., J. Org. Chem., 50, 4729(1985).

総 括

これからのエネルギー需要の増加，新エネルギーの開発状況を鑑みると、石炭を貴重なエネルギー源，化学原料源として捉え、炭酸ガス増加の軽減も考えた石炭の高効率転換技術を早急に確立することは、我々に与えられた大命題である。この観点から、本論文では石炭転換プロセスの第1ステップである熱分解過程において、石炭転化率，液状生成物収率の飛躍的な増加を目指した全く新しい概念の迅速熱分解法を確立することを目的に、図Aに示す4種類の熱分解法を提出し、その妥当性を検討した。



図A 石炭の新しい迅速熱分解法

まず第1章では、穏和な条件下、石炭の初期熱分解反応を制御し石炭転化率，タール収率を飛躍的に増加させる溶剤膨潤－迅速熱分解法（図A，①）を提出し、その妥当性を検討した。その考え方は溶剤膨潤によって、溶剤と石炭の官能基（

OH基)との緊密な接触と溶剤からの速いラジカル移行を促進させる点にあり、本方法によってMorwell 炭では全揮発分収率67wt%を達成した。また、最大タール収率は42wt%, 原炭のタール収率より24wt%も増加し、本法の有用性が明らかになった。

第2章では、溶剤膨潤-迅速熱分解法の有用性とそのメカニズムを明らかにするため、数種類の石炭-溶剤の組み合わせで処理した溶剤膨潤炭を迅速熱分解した。テトラリンに加えて石炭液化油、フェノールも石炭転化率、タール収率の飛躍的な増加に効果的であること、低品位炭に適用した方がその効果を十二分に引き出せることも判明した。

さらに、溶剤膨潤炭の迅速熱分解でもたらされるタール収率の増加は、次の2つのラジカル移行メカニズムによることが明らかになった。

メカニズム①：溶剤から石炭への水素ラジカルの移行

メカニズム②：膨潤によるフェノール性水酸基の縮合・架橋形成反応の抑制とそれに基づいて起こる水素ラジカルの分子内移動

第3章では、溶剤膨潤-迅速熱分解法を高圧系に適用し、高圧下でも転化率、タール収率の増加をもたらすことが明らかになった。さらに、高圧水素共存下では相乗効果が現れ、転化率、タール収率が大幅に増加した。これは、テトラリン熱分解生成物が水素シャトラの働きをもつためと考えられた。

さらに、気相水素消費量の測定法を開発し、各条件での水素移行量を評価した結果、水素ラジカル供給物質の種類と組合せを選択し水素ラジカルの移行スキームを設計すれば、非常に速い石炭の初期熱分解反応を制御し生成物分布を大きく変え得ることが示唆された。

第4章では、簡便かつ工業化可能な熱分解法として、低温加熱-迅速熱分解法(図A, ②)を提出し、その有用性を検討した。この方法の考え方は、低温加熱(150~200℃)で低品位炭の非共有結合(水素結合)を一部切断したものを迅速に熱分解することで、架橋形成反応を抑制し、転化率、タール収率を増加させる点にある。実際、連続式熱分解装置の石炭供給機内で石炭を200℃に加熱するという非常に簡便な操作により、転化率、有用液状物質が増加することを示し、本法の有用性を明らかにした。

第5章では、石炭の初期熱分解反応生成物の二次的気相反応の制御法として、溶剤蒸気同伴迅速熱分解法（図A，③）を提出した。この方法は、溶剤蒸気を含む雰囲気中で常圧下、石炭を迅速に熱分解し、蒸気の熱分解速度と目的物質の生成速度を合致させて、タール中の有用液状成分の選択率を向上させるものである。連続式気流層型熱分解装置を用い、豪州褐炭を2-メチル-1-プロパノール蒸気中で迅速熱分解することで、BTX収率を通常の約5倍の6.4%，選択率で40%まで増加させることに成功した。

次に、初期熱分解反応を制御する溶剤膨潤法と二次的気相反応を制御する溶剤蒸気同伴法を複合化した溶剤膨潤-蒸気同伴迅速熱分解（図A，④）を提出し、転化率の向上とBTX収率を飛躍的に増加させることに成功した。これらの結果より、有用化学物質を高収率・高選択率で回収するには、石炭粒子内外の異なる2つの反応場をそれぞれ最適の溶剤を用いて制御すればよいことを明らかにした。

第6章では、石炭転換反応の改善のキーポイントとなる石炭内非共有結合についてその強度を評価する方法を提出した。この方法は、石炭を予め無極性溶剤で膨潤した試料からの溶剤脱離を行い、その脱離曲線及び熱的变化から膨潤による非共有結合切断時のエンタルピー変化及びその量を算出するものである。これによって、既往の湿潤熱の測定等の方法論の欠点はカバーされ、膨潤時に切断される水素結合の平均的な数が推定可能となった。

以上、本論文では石炭構造の事前制御、改質によって、続く迅速熱分解反応を的確に制御できること、溶剤からのラジカルを供与する方法により石炭の迅速熱分解における初期反応と二次的気相反応を制御して、有用化学物質の収率・選択率を飛躍的に増加させうることを明らかにした。

しかしながら、将来にわたって石炭を貴重なエネルギー源、化学原料源として利用していく上には、石炭の分子レベルでの把握、その高次構造の認識のもと石炭転換反応を経験からサイエンスに高める努力をしつつ、新しい転換反応の設計、環境と調和した新しい石炭転換システムの開発へと進展していくことが望まれる。

謝 辞

思い返してみると工学部附属重質炭素資源転換工学実験施設が設立された際、橋本健治先生から当施設の助手のお話があり、それをお引き受けするという小生の人生のなかでも大きな岐路を経てからはや5年半立ちました。この新たな研究人生へと導いて頂き、その後も絶えず研究の大局的な視点も含めた適切な御助言と御指導を賜りました橋本健治先生に心から感謝致します。また、化学、化学工学それぞれの立場から、違った角度で核心をついた御助言を賜りました渡部良久先生、岡崎守男先生に厚くお礼申し上げます。さらに、研究の細部に至るまで徹底した議論と的確な御助言、御助力を賜りました三浦孝一先生に深く感謝致します。また、研究の遂行に当り、多大な援助を賜りました元施設長の高松武一郎先生、故 江口 彌先生、現施設兼任教授の荻野文丸先生、乾 智行先生にお礼申し上げます。

改めて本論文の内容を考え直して見ると、小生が修士課程終了後、4年半勤務した（株）神戸製鋼所化学研究所の松村哲夫所長、大隈 修氏、平野龍夫氏をはじめ皆様方に教わった石炭化学の知識が大きく役だっていることを痛感しており、当時の皆様方の小生に対する暖かい御教育に心から感謝致します。

また、各研究において共に実験、解析を実施して頂いた当時学生の内山元志氏、中村大作氏、浅岡聖二氏、吉村知規氏、村田晃宏氏、榊田和宏氏、桜田清恭氏及び現在学生のエ 順一君、佐藤敦司君、中川浩行君、武部彰二君に感謝致します。

最後になってしまいましたが、結婚してからこれまで小生の我がままと許し、母子家庭同然の生活環境を我慢して、小生の研究生活を暖かく見守ってくれた妻、智子と長女、奈緒子に心から感謝するとともに彼女らこそ本論文の縁の下の共著者と感謝の念にたえません。

また、不祥な小生を絶えず暖かく見守り、ここまで育てて頂いた両親に深く感謝致します。^当

【本研究に関連する著者の既発表論文】

- 1) K. Miura, K. Mae, S. Asaoka, T. Yoshimura and, K. Hashimoto
"A New Coal Flash Pyrolysis Method Utilizing Effective Radical Transfer from Solvent to Coal"
Energy & Fuels, 5, 340(1991).
- 2) K. Miura, K. Mae, T. Yoshimura, K. Masuda, and K. Hashimoto
"Mechanism of Radical Transfer during the Flash Pyrolysis of Solvent Swollen Coal"
Energy & Fuels, 5, 803(1991).
- 3) 三浦孝一, 前 一広, 中川浩行, 内山元志, 橋本健治
"石炭ならびに溶剤膨潤炭の高圧水素化熱分解時の水素移行量の測定と水素移行機構の検討"
日本エネルギー学会誌, 71, 107(1992).
- 4) K. Miura, K. Mae, K. Sakurada, and K. Hashimoto
"Flash Pyrolysis of Coal Following Thermal Pretreatment at Low Temperature"
Energy & Fuels, 6, 16(1992).
- 5) K. Miura, K. Mae, A. Murata, A. Sato, K. Sakurada, and K. Hashimoto
"Flash Pyrolysis of Coal in Solvent Vapor for Controlling Product Distribution"
Energy & Fuels in press.
- 6) K. Miura, K. Mae, S. Takebe, and K. Hashimoto
"Examination of the Macromolecular Network of Coal by Differential Scanning Calorimetry"
Proc. of 1991 Int. Conf. on Coal Science, p.4(New Castle,1991).

